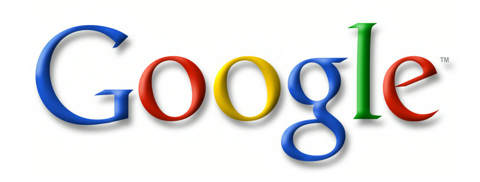



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274210 5

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1864.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, successeur de MALLET-BACHELIER, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. WURTZ ET VERDET.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME III.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1864

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES

ACIDES SILICOTUNGSTIQUES,

ET NOTE SUR LA

CONSTITUTION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE;

PAR M. C. MARIGNAC,
Professeur à l'Académie de Genève.

J'ai signalé, dans un Mémoire précédent (1), l'existence d'un nouveau groupe de composés salins dont l'acide résulte de la combinaison de l'acide tungstique avec une petite quantité d'acide silicique. J'ai poursuivi, depuis cette époque, l'étude de ces composés, qui sont plus variés que je ne l'avais cru d'abord. L'analogie de leurs propriétés et la difficulté de déterminer avec une parfaite exactitude les proportions relatives de la silice et de l'acide tungstique m'avaient fait admettre l'existence d'un seul genre de sels. Une étude plus approfondie m'en a fait reconnaître maintenant trois genres distincts, correspondant à trois combinaisons bien déterminées de l'acide tungstique et de l'acide silicique.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 5.

Je vais tracer d'abord, d'une manière générale, l'histoire de leur formation et de leurs relations réciproques comme préliminaire nécessaire à l'étude détaillée de chacun de ces acides et de ces genres de sels.

Lorsqu'on fait bouillir avec de la silice gélatineuse la dissolution d'un tungstate acide (ou paratungstate) de potasse ou de soude, il se dissout une certaine quantité de silice et la liqueur prend une réaction alcaline, d'acide qu'elle était auparavant. Elle renferme maintenant un acide complexe dans lequel 1 équivalent d'acide silicique est combiné à 12 équivalents d'acide tungstique (SiO^2, $12WO^3$), et que j'appellerai acide silicoduodécitungstique, ou simplement, par abréviation, silicotungstique, parce que c'est le plus important et le plus stable des composés de ce groupe. C'est un acide énergique, d'une grande stabilité, facile à extraire de ses sels, formant deux hydrates en magnifiques cristaux, et dont la plupart des sels, très-solubles, cristallisent très-bien.

Le tungstate acide d'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, donne naissance à un autre acide, dans lequel 1 équivalent de silice est combiné à 10 équivalents d'acide tungstique (SiO^2, $10WO^3$) : je l'appelle acide silicodécitungstique. Cet acide est très-difficile à extraire de ses sels à l'état de pureté ; il forme un hydrate qui n'est point susceptible de cristalliser, mais qui se dessèche en une masse vitreuse, cassante, très-déliquescente. L'extrême solubilité de ses sels rend leur cristallisation difficile ; ils paraissent d'ailleurs peu stables.

L'acide silicodécitungstique lui-même est fort peu stable ; sa dissolution ne peut être soumise à une ébullition prolongée ou évaporée à siccité à l'aide de la chaleur, sans qu'il se décompose. Une très-petite quantité de silice se sépare à l'état gélatineux, et l'on obtient ainsi un nouvel acide, dans lequel la silice et l'acide tungstique se retrouvent exactement dans les mêmes proportions que dans l'acide silico-

tungstique, mais qui en diffère cependant sous tous les rapports. Je lui donne le nom d'acide tungstosilicique; il forme un hydrate très-soluble et même faiblement déliquescent, mais dont on peut cependant obtenir des cristaux très-volumineux, parfaitement déterminés, et qui n'ont aucune analogie avec les deux hydrates de l'acide silicotungstique; il forme également une série de sels qui, malgré leur isomérie avec les silicotungstates, en diffèrent par les formes cristallines et par les proportions d'eau de cristallisation : ils sont, en général, plus solubles que les silicotungstates, qui le sont déjà à un haut degré, mais moins que les silicodécitungstates.

Ces trois acides me paraissent devoir être considérés comme quadribasiques; ils tendent le plus habituellement à former des sels à 2 ou à 4 équivalents de base, les premiers étant ceux qui cristallisent en général le plus facilement. La détermination de leur capacité de saturation offre cependant quelque incertitude. Les sels à 2 équivalents de base communiquent à la teinture de tournesol une couleur très-faiblement violacée. La moindre goutte d'une liqueur alcaline étendue (ammoniaque ou eau de chaux) rétablit instantanément la couleur bleue, mais presque aussitôt la teinte violacée reparaît. Le même phénomène se reproduit à chaque nouvelle addition de base, et continue encore après que la proportion totale des bases dépasse 4 équivalents; seulement, à la fin, la réapparition de la teinte violacée ne se manifeste plus qu'au bout d'un certain temps, en sorte qu'on ne parvient pas à fixer une limite exacte à cette réaction. Il est probable que le terme de la neutralité correspond aux sels à 4 équivalents de base, mais qu'une plus grande quantité de base les décompose, en régénérant des tungstates qui sont encore loin d'atteindre l'état neutre.

Le fait que l'acide silicotungstique desséché entre 250 et 350 degrés ne retient que 2 équivalents d'eau, et qu'il

n'a cependant subi à cette température aucune altération, pourrait faire supposer que les sels normaux ne renferment aussi que 2 équivalents de base, en sorte que les sels à 4 équivalents de base seraient des sels basiques. J'ai cru devoir rejeter cette opinion, qui conduirait à admettre que des sels neutres sont susceptibles de décomposer les carbonates; car une dissolution de silicotungstate bipotassique ou bisodique décompose très-facilement les carbonates alcalins.

L'analyse de ces sels présente quelque difficulté. On ne peut la faire ni par l'acide chlorhydrique, qui ne les décompose en aucune façon, ni par l'acide sulfurique, qui ne les décompose que très-incomplétement, même à une température élevée; mais on y parvient bien par la méthode que Berzélius a indiquée pour l'analyse des tungstates, c'est-à-dire en précipitant par le nitrate mercureux. Lorsque la précipitation est complète, on porte à l'ébullition et l'on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité noircisse; on continue l'ébullition tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, après quoi l'on ajoute encore quelques gouttes de nitrate de mercure. Le précipité se lave très-facilement; il donne, par une forte calcination, le poids total des acides tungstique et silicique. La liqueur filtrée renferme la base à l'état d'azotate avec très-peu d'azotate de mercure. Suivant sa nature, on la pèse directement ou à l'état de sulfate, après évaporation à siccité et calcination avec ou sans acide sulfurique.

Cette méthode réussit parfaitement pour l'analyse des silicotungstates proprement dits; la précipitation de l'acide silicotungstique est absolue lorsqu'on a pris l'habitude des petites manipulations que je viens de décrire, et l'on ne retrouve aucune trace d'acide tungstique dans la base. Avec les sels des deux autres genres, le résultat n'est pas tout à fait aussi exact; on retrouve toujours quelques traces d'acide tungstique dans la base. Si l'analyse porte sur des sels à base alcaline, on le détermine en dissolvant le sulfate dans

l'eau, évaporant à siccité avec un peu d'acide chlorhydrique, et reprenant par l'eau. Pour les sels d'autres bases, il faut fondre le résidu avec du carbonate de soude, traiter par l'eau et rechercher l'acide tungstique, soit dans la liqueur alcaline, soit dans la base insoluble, en les traitant également par l'acide chlorhydrique, évaporant à siccité et reprenant par l'eau.

Mais il reste encore à déterminer l'acide silicique dans le mélange d'acide tungstique et d'acide silicique. Le traitement par l'acide fluorhydrique, même en le répétant plusieurs fois, ne l'élimine pas complétement. La fusion avec du carbonate de soude, suivie de dissolution dans l'eau et d'addition de sel ammoniac, qui précipite la silice, donne toujours un dosage un peu trop faible. Le traitement par le bisulfate de potasse m'a paru donner le résultat le plus approximatif. On fond le mélange avec trois fois son poids de bisulfate; il faut maintenir le mélange en fusion au rouge jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus aucun flocon d'acide tungstique flottant dans le liquide. Le produit est traité d'abord par l'eau, qui enlève le sulfate de potasse et laisse un résidu blanc, presque insoluble, formé de tungstate de potasse très-acide, qui peut être amené par des lavages très-prolongés à l'état d'hydrate tungstique jaune. Mais il n'est pas besoin d'atteindre ce terme; après avoir traité deux ou trois fois par l'eau et par décantation, on ajoute du carbonate d'ammoniaque, qui dissout tout l'acide tungstique et laisse l'acide silicique, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau contenant du carbonate d'ammoniaque. En général, cette silice est pure et reste blanche par calcination; cependant il est bon, après l'avoir calcinée et pesée, de la traiter par l'acide fluorhydrique, et de repeser le creuset après évaporation à siccité et calcination; il reste quelquefois une trace d'acide tungstique, dont le poids doit être retranché de celui de l'acide silicique.

Tous les silicotungstates sont décomposés et deviennent insolubles par la calcination. Il faut donc, pour l'analyse de chaque sel, en consacrer deux portions bien identiques, l'une à l'analyse que je viens de décrire, l'autre au dosage de l'eau, en déterminant successivement celle qui est chassée par une simple dessiccation à 100 degrés, puis celle dont l'expulsion exige la calcination. Le résidu de cette opération peut d'ailleurs servir à un contrôle très-utile du reste de l'analyse, en déterminant la quantité d'acide carbonique qu'il chasse lorsqu'on le fond avec un poids déterminé de carbonate de soude. Cette seule détermination, jointe à celle de l'eau, peut même suffire dans bien des cas pour établir avec quelque sécurité la composition de ces sels. Je dois reconnaître cependant qu'elle ne donne pas un résultat aussi rigoureusement exact que lorsqu'on l'applique à l'analyse des tungstates. Il y a d'abord une petite chance d'erreur dans la détermination de l'acide carbonique expulsé, provenant de ce que cette expulsion se fait en deux temps. A une température peu élevée, l'acide tungstique réagit et produit un tungstate très-fusible au sein duquel l'acide silicique réagit à son tour à une chaleur plus élevée, en sorte qu'à la fin l'acide carbonique se dégage d'une masse très-fluide et donne lieu à des projections qu'il est difficile d'éviter complétement. De plus, la décomposition des carbonates alcalins par l'acide silicique ne se fait pas avec la même netteté que par l'acide tungstique; la proportion d'acide carbonique expulsé, quoique répondant approximativement à 1 équivalent pour 1 équivalent de silice (SiO^2), varie cependant un peu avec la température. Toutefois, comme la proportion d'acide silicique est toujours très-faible, ces causes d'erreur ne laissent pas en général d'incertitude sur la composition du sel.

ACIDE SILICOTUNGSTIQUE.

préparation de cet acide, au moyen de ses sels de

potasse ou de soude, peut se faire par divers procédés. Ainsi, en traitant leurs dissolutions concentrées par l'acide sulfurique en excès, il se précipite un silicotungstate très-acide, fort peu soluble dans l'acide sulfurique. Si on le sépare en décantant le liquide surnageant et si on le redissout dans l'eau pure, il se décompose par cristallisation et fournit une assez grande quantité d'acide silicotungstique cristallisé. Mais la grande solubilité de cet acide fait qu'on en perd beaucoup en le purifiant par des cristallisations répétées, et l'on ne parvient même jamais ainsi à le dépouiller des dernières traces d'alcali. Voici la méthode de préparation à laquelle je me suis arrêté.

Au moyen d'une dissolution d'azotate mercureux versée dans la dissolution bouillante d'un silicotungstate de potasse ou de soude, on précipite le sel de mercure qui est complétement insoluble dans l'eau et fort peu soluble dans l'acide azotique étendu. Ce précipité se lave facilement, bien qu'il soit très-volumineux. Lorsqu'il est bien lavé, on le décompose par l'acide chlorhydrique; on s'aperçoit facilement du moment où l'on a ajouté une quantité suffisante de cet acide, parce que le précipité se rassemble et la liqueur s'éclaircit. On filtre et on lave le chlorure mercureux, puis on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite quelques traces de mercure restées en dissolution. Il se forme un dépôt qui est d'abord jaune brun, puis qui passe au noir, ce qui indique que la séparation du mercure est complète. Il convient de ne pas prolonger plus qu'il n'est nécessaire le courant d'hydrogène sulfuré, autrement il y a réduction de l'acide tungstique et coloration de la liqueur en bleu foncé. Cependant je n'ai pas observé que cette réduction partielle, qui s'est produite dans plusieurs préparations, ait jamais nui au succès de l'opération, la coloration bleue disparaissant par suite de la réoxydation de l'acide tungstique pendant l'évaporation subséquente de la liqueur. Après filtration du

sulfure de mercure on concentre la liqueur, sans avoir à craindre une forte ébullition ; on peut même évaporer à siccité et redissoudre le résidu dans l'eau, si l'on craint d'avoir employé un excès d'acide chlorhydrique pour la décomposition du sel de mercure. Enfin on fait cristalliser l'acide silicotungstique par l'évaporation spontanée, lorsque la dissolution est très-concentrée ; il est trop soluble dans l'eau chaude pour qu'on puisse obtenir des cristaux nets par le refroidissement d'une dissolution concentrée à chaud.

Cette préparation, comme on le voit, est des plus faciles et ne donne presque aucune perte, car la liqueur ne renferme aucune substance étrangère et fournit jusqu'à la fin des cristaux purs.

L'acide silicotungstique est remarquable par la beauté, la grosseur et l'éclat de ses cristaux, qui sont incolores, ou quelquefois légèrement jaunâtres. Sa forme est celle d'un octaèdre à base carrée, extrêmement voisin de l'octaèdre régulier, quelquefois sans aucune modification, plus souvent cependant avec deux bases perpendiculaires à l'axe, ce qui permet de reconnaître facilement qu'il possède la double réfraction à un axe. Parfois aussi tous les sommets sont tronqués (*fig.* 1, *Pl. I*), en sorte que les cristaux ont l'apparence de cubo-octaèdres.

	Angles calculés.		Angles observés.
$m \wedge m$	69°54′	*	69°54′
P : m	124.57		125. 0
$m - m$	109. 9		109. 4
A : m	125 25		125.30

Ces cristaux s'effleurissent assez promptement au contact de l'air. Leur composition est exprimée par la formule

$$SiO^2, 12WO^3, 4HO + 29Aq.$$

" équivalents d'eau sont chassés par la dessiccation à

100 degrés :

		Calculé.	Trouvé.			
12 WO^3..	1392	80,98	81,14	81,04	»	»
SiO^2....	30	1,74	1,64	1,70	»	»
8HO (1).	72	4,19	4,12	4,03	4,12	4,15
25 Aq...	225	13,09	13,10	13,23	13,25	13,15
	1719	100,00				
13 CO^2(2).	286	16,64	16,70			

Les cristaux commencent à fondre dans leur eau de cristallisation à la température de 36 degrés, mais la fusion n'est complète que vers 53 degrés. Dans cet intervalle il se produit une sorte de liquation due à la séparation d'un autre hydrate cristallisé sur lequel je reviendrai plus loin.

Si, après avoir desséché l'acide à 100 degrés, on élève progressivement la température, on remarque que son poids reste stationnaire jusque vers 150 degrés ; de là jusque vers 200 ou 220 degrés il y a perte d'eau continue sans qu'il soit possible de saisir un temps d'arrêt déterminé.

Lorsque la température a été maintenue longtemps à 220 degrés, la perte de poids depuis 100 degrés est de 3,05 à 3,20 pour 100, correspondant à 6 équivalents d'eau (calculé, 3,14). Depuis ce moment, jusqu'à ce qu'on ait dépassé 350 degrés, il n'y a plus de changement, et ce n'est qu'au delà de cette haute température que sont chassés les deux

(1) Je remarquerai ici, une fois pour toutes, que dans le tableau des résultats analytiques de tous ces composés je désignerai par Aq l'eau chassée par la dessiccation à 100 degrés, et par HO celle qui demeure à cette température et dont l'expulsion a lieu par calcination. La distinction de ces deux proportions d'eau a souvent une grande utilité pour différencier les uns des autres les sels d'une même base et du même degré de saturation appartenant aux trois genres si voisins dont je donne la description. Il est bien entendu que je n'entends nullement exprimer par là que la dessiccation à 100 degrés donne la mesure de l'eau de cristallisation ; je ne crois pas même que l'on puisse s'attendre à ce que la proportion d'eau expulsée à cette température corresponde toujours à un nombre exact d'équivalents.

(2) J'indique ici la quantité d'acide carbonique qui se dégage lorsqu'on fond le prodait calciné avec du carbonate de soude.

derniers équivalents d'eau, donnant lieu à une nouvelle perte de poids d'environ 1 pour 100.

Jusqu'à 350 degrés l'acide n'a subi aucune altération; au contact de l'eau il s'échauffe fortement, se redissout en laissant à peine une trace de résidu insoluble, et sa dissolution le reproduit en beaux cristaux par l'évaporation. Mais en perdant les 2 derniers équivalents d'eau il se décompose, prend une couleur jaune orangé à chaud, passant au jaune pâle par le refroidissement, et devient insoluble; c'est probablement alors un mélange d'acide tungstique et d'acide silicique.

L'acide silicotungstique peut cristalliser sous une autre forme, et avec une moindre proportion d'eau. On peut obtenir ce nouvel hydrate en fondant une masse un peu considérable d'acide octaédrique dans son eau de cristallisation, laissant refroidir très-lentement et décantant lorsqu'une partie a cristallisé. Mais on l'obtient bien plus facilement et en beaux cristaux par la simple évaporation à l'air libre d'une dissolution renfermant un peu d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Ainsi il se produit souvent dans la préparation de l'acide silicotungstique, lorsqu'après avoir décomposé le sel de mercure par l'acide chlorhydrique, on fait cristalliser la dissolution par la concentration sans l'évaporer d'abord à siccité.

Il se présente alors sous une forme qui se confond en apparence avec un cubo-octaèdre, mais qui résulte en réalité de la combinaison de deux rhomboèdres basés dont l'un, de 88°48′, se rapproche beaucoup d'un cube (*fig.* 2). Ils sont souvent maclés parallèlement à une face R.

	Calculé.		Observé.
R — R.......	88°48′	*	88°48
P : R.......	124.25		124.22
P : S.......	71. 6		71. 0
R : S.......	126.41		126.38
S : R.......	124.59		124.50
S : S.......	69.58		69.46

Ces cristaux présentent, comme les précédents, la double réfraction à un axe, mais ici l'axe optique est perpendiculaire à la base triangulaire P, tandis que dans les cristaux de la première forme il est perpendiculaire à une base carrée.

D'ailleurs, ces deux genres de cristaux, si voisins par leurs angles, qu'on peut facilement les confondre, se distinguent très-aisément par quelques instants d'exposition à l'air. En effet, les cristaux rhomboédriques conservent tout leur éclat, tandis que les autres s'effleurissent.

Leur composition est exprimée par la formule

$$SiO^2, 12WO^3, 4HO + 22Aq.$$

Ils conservent 4 équivalents d'eau de cristallisation à 100 degrés.

		Calculé.	Trouvé.			
$12WO^3$...	1392	84,06	84,33	83,65	84,13	84,15
SiO^2...	30	1,81	1,60	1,75	1,67	1,65
8HO....	72	4,35	4,32	4,25	4,30	4,35
18Aq....	162	9,78	9,75	10,35	9,90	9,85
	1656	100,00				
$13CO^2$...	286	17,27	17,30	17,45		

Chauffé à une température supérieure à 100 degrés, il se comporte comme l'acide octaédrique.

Une dissolution saturée d'acide silicotungstique à 18 degrés centigrades renferme une partie d'acide octaédrique pour 0,104 d'eau. Sa densité est de 2,843.

L'acide silicotungstique se dissout dans l'alcool anhydre aussi facilement que dans l'eau. On peut ajouter à cette dissolution plus de son volume d'éther sans qu'elle se trouble; mais si l'on en met un excès, il se dépose une couche pesante sirupeuse, que surnage un mélange d'alcool et d'éther ne contenant qu'une trace d'acide en dissolution. Le liquide sirupeux se mélange avec l'eau et reste limpide à froid, mais si l'on chauffe il se trouble et bientôt de l'éther surnage; il était donc formé d'une dissolution concentrée d'acide silicotungstique dans l'éther.

On obtient le même liquide sirupeux par l'action directe de l'éther anhydre sur l'acide silicotungstique. Il suffit même d'exposer des cristaux de cet acide sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'éther pour voir la liquéfaction s'opérer. Les deux hydrates se comportent sous ce rapport de la même manière; mais lorsqu'ils ont été préalablement desséchés à 100 degrés, ils se dissolvent bien encore, mais la dissolution reste toujours laiteuse.

100 grammes d'acide rhomboédrique exigent environ 13 grammes d'éther pour leur liquéfaction complète; après quoi on peut encore en ajouter 20 à 25 grammes qui se mêlent intimement au produit et en diminuent la viscosité sans qu'il y ait séparation. Une plus grande quantité d'éther surnage sans se mélanger.

Par l'évaporation à l'air libre, la liqueur éthérée reproduit de beaux cristaux rhomboédriques. Elle se mélange parfaitement avec l'eau sans que l'éther se sépare à froid; mais si l'on chauffe, le mélange se trouble, l'éther surnage et se volatilise et la liqueur redevient limpide. En opérant dans un vase distillatoire, j'ai constaté qu'il ne se forme point d'alcool dans cette réaction : il n'y a donc pas formation d'une véritable combinaison éthérée.

L'acide silicotungstique se combine facilement avec les bases, il décompose énergiquement les carbonates. Comme tous les acides polybasiques, il forme très-facilement des sels doubles. Ses sels sont généralement solubles; parmi tous ceux que j'ai préparés je n'ai rencontré que le sel mercureux qui soit insoluble. Ils sont très-stables; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique ne les altère point, ou les ramène seulement à l'état de sels acides. Ils sont incolores et restent blancs lorsqu'on les dessèche à une chaleur modérée, mais ils deviennent jaunes par calcination. Ils sont alors décomposés, et une partie de l'acide tungstique est mise à liberté. On remarque quelquefois un faible phénomène [...]nition au moment où cette transformation s'effectue. Les

alcalis et les carbonates alcalins décomposent leurs dissolutions et précipitent la silice. Mais si la précipitation a eu lieu par l'addition d'ammoniaque, la silice se redissout par l'ébullition.

Ces sels cristallisent en général fort bien ; cependant, par une singulière anomalie, les sels d'ammoniaque ne jouissent pas de cette propriété.

Je décrirai ceux de ces sels que j'ai examinés, et comme les dénominations de sels neutres et de sels acides ne suffiraient pas pour distinguer les divers types de composition qu'ils peuvent présenter, j'indiquerai dans leur nomenclature le nombre d'équivalents de base qu'ils contiennent ; ainsi, j'appellerai *silicotungstate quadrisodique* le sel neutre à 4 équivalents de soude, et ainsi des autres.

Silicotungstates d'ammoniaque.

Le silicotungstate quadriammonique peut être préparé en ajoutant à une dissolution d'acide silicotungstique une dissolution titrée d'ammoniaque en quantité suffisante. Le sel se dépose par la concentration de la liqueur, sous la forme de mamelons blancs, opaques, ne présentant aucune apparence de forme cristalline.

Mais il est bien plus facile de préparer ce sel en soumettant à une ébullition prolongée une dissolution de silicodécitungstate d'ammoniaque. Effectivement, ce sel n'est pas autre chose que celui que j'ai décrit dans mon premier Mémoire (1), sous le nom de *silicotungstate acide* (A) *d'ammoniaque.* J'ai répété souvent sa préparation et constaté qu'il se sépare toujours un peu de silice pendant l'ébullition de la liqueur. Ce qui prouve d'ailleurs d'une manière incontestable qu'il n'appartient plus au genre des silicodécitungtates, c'est qu'en le transformant par double décomposition en sel de mercure, et en extrayant l'acide

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXIX, p. 83.

de celui-ci, on lui trouve toutes les propriétés de l'acide silicotungstique ordinaire.

J'avais attribué à ce sel la formule :

$$2SiO^2, 20WO^3, 7AzH^4O, HO + 24Aq.$$

Elle doit être remplacée par la formule beaucoup plus simple :

$$SiO^2, 12WO^3, 4AzH^4O + 16Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$	1392	83,35	83,20
SiO^2	30	1,80	2,05
$4AzH^4O$	104	6,23	6,56
16Aq.	144	8,62	»
	1670	100,00	

Lorsqu'on fait bouillir ce sel avec de l'acide chlorhydrique, on obtient, par le refroidissement de la liqueur, le silicotungstate biammonique, sel amorphe, blanc, mamelonné comme le précédent. C'est le sel que j'avais décrit sous la lettre (C), lui attribuant la formule :

$$2SiO^2, 20WO^3, 3AzH^4O, 5HO + 8Aq,$$

qui doit être remplacée par celle-ci :

$$SiO^2, 12WO^3, 2AzH^4O, 2HO + 6Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$	1392	90,04	89,95
SiO^2	30	1,94	2,05
$2AzH^4O$	52	3,36	3,38
8Aq	72	4.66	»
	1546	100,00	

Lorsqu'on fait bouillir ces sels avec de l'ammoniaque en excès, ils se décomposent et se transforment en un mélange tungstate acide d'ammoniaque peu soluble, qui se pré- pendant l'ébullition, et de silicodécitungstate qui se par la concentration de la liqueur.

Je dois remarquer, à cette occasion, que je n'ai jamais pu reproduire le sel prismatique oblique que j'avais décrit sous la lettre (B), et qui s'était formé une fois par l'ébullition du silicodécitungstate, en sorte que je ne saurais dire à quel genre de sel il doit être rapporté.

Silicotungstate quadripotassique.

On prépare ce sel en faisant bouillir avec de la silice gélatineuse une dissolution de tungstate acide (paratungstate) de potasse. Cette préparation n'offre d'autre difficulté que celle qui résulte de la faible solubilité du tungstate acide, et de la violence des soubresauts auxquels il donne lieu lors de l'ébullition de la liqueur. Il faut donc le projeter successivement par petites portions dans l'eau bouillante contenant déjà la silice, afin qu'il ne se forme aucun dépôt de sel insoluble. Il m'a semblé que la transformation devenait un peu plus prompte lorsqu'on maintenait la neutralité de la dissolution, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On juge que la transformation est complète quand une goutte de la liqueur, versée dans de l'acide chlorhydrique, n'y produit aucun trouble. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, le sel se dépose en croûtes cristallines, il s'en forme encore beaucoup par la concentration des eaux mères. Si l'on n'a pas eu le soin de rendre la liqueur neutre, il arrive un moment où, par suite de la concentration, l'excès de base réagit sur le silicotungstate et donne lieu à une séparation de silice.

Ce sel peut être purifié en le faisant redissoudre dans l'eau chaude et cristalliser par le refroidissement; il présente, en effet, des solubilités très-différentes à froid et à chaud. Soluble dans moins de trois fois son poids d'eau bouillante, il exige 10 parties d'eau à 18 degrés.

Il est extrêmement difficile de l'obtenir en cristaux. Le plus souvent il se dépose, soit par le refroidissement, soit

par l'évaporation lente de ses dissolutions, sous la forme d'une croûte dure, grenue, adhérente aux parois de la capsule. Lorsqu'on opère sur de grandes quantités, on l'obtient aussi sous la forme d'une croûte cristalline flottant sur le liquide. Dans ce cas, les cristaux sont plus distincts à la loupe, mais jamais je n'en ai obtenu d'assez gros pour pouvoir les déterminer exactement. Leur apparence est celle de petits cubes, mais ils jouissent de la double réfraction. Tout ce que j'ai pu constater, c'est que les trois angles sont compris entre 89 et 90 degrés.

La composition de ce sel est exprimée par la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, 4KO + 14Aq.$$

Il retient à 100 degrés 10 équivalents d'eau.

		Calculé.	Trouvé.			
$12WO^3$.	1392	80,18	79,75	79,50	79,80	81,45
SiO^2. . .	30	1,73	1,80	1,90	1,55	
4KO. . .	188	10,83	10,96	11,32	11,40	11,10
10HO. .	90	5,18	5,05	5,10	5,15	5,05
4Aq. . .	36	2,08	2,48	2,35	2,32	2,50
	1736	100,00	100,04	100,17	100,22	100,10
$9Co^2$. . .	198	11,41	11,05	11,20	11,25	11,30

Silicotunsgtate bipotassique.

Ce sel s'obtient très-facilement en traitant le précédent par l'acide chlorhydrique ; un excès de celui-ci n'a aucun inconvénient, on peut d'ailleurs le chasser par l'évaporation à siccité.

La dissolution concentrée donne de beaux cristaux incolores, limpides et très-éclatants, dont la forme est celle d'un prisme hexagonal régulier, terminé par une pyramide à six pans assez obtuse (*fig.* 3). Les faces du prisme sont striées longitudinalement.

	Calculé.	Observé.
	° ′	° ′
{ M — M.......	120. 0	120. 0
{ M ⌣ M.......	60. 0	60. 0
{ m — m......	144.46	* 144.46
{ m : M	107.37	107.40
m ⌣ m......	116.46	116.54
{ m ∧ m.......	105.30	105.25
{ m : M.......	127.15	127.20

Bien plus soluble que le sel neutre, il se dissout dans trois fois son poids d'eau à 20 degrés. Ses cristaux s'effleurissent lentement au contact de l'air.

Sa composition correspond à la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, 2KO, 2HO + 16Aq.$$

Séché à 100 degrés, il perd non-seulement toute son eau de cristallisation, mais encore l'un de ses équivalents d'eau basique; le dernier est chassé à une température un peu plus élevée. Le sel anhydre se redissout d'ailleurs très-bien dans l'eau et cristallise de nouveau sans altération.

		Calculé.	I.	II.	III.	IV.
$12WO^3$.	1392	82,96	83,20	82,56	84,80	84,40
SiO^2...	30	1,79	1,60	1,81		
2KO...	94	5,60	5,43	5,60	5,67	5,78
HO....	9	0,54	0,57	0,67	0,45	0,50
17Aq..	153	9,11	9,00	9,27	9,00	9,22
	1678	100,00	99,80	99,91	99,92	99,90
$11CO^2$..	242	14,42	14,50	14,84	14,30	14,25

Silicotungstate sesquipotassique.

Si l'on concentre par l'ébullition une dissolution du sel précédent à laquelle on a ajouté un excès d'acide sulfurique, il se forme d'abord, par le refroidissement, un dépôt blanc pulvérulent (silicotungstate très-acide), et, plus tard, des cristaux du sel bipotassique en prismes hexagonaux. Mais, si on laisse ces deux produits en contact dans l'eau mère

refroidie, ils disparaissent peu à peu tous les deux, et sont remplacés par des cristaux d'une forme toute différente d'un sel sesquipotassique.

Leur forme dérive d'un prisme rectangulaire AE, à base oblique inclinée de 102° 15′ sur l'axe. La base elle-même ne se rencontre pas; elle est remplacée par un pointement rhomboïdal oblique $m\mu$, tronqué sur ses arêtes antérieures et postérieures par les facettes a et α. Mais il est extrêmement rare de trouver des cristaux simples; ils sont presque toujours formés par un groupe de quatre cristaux ou un croisement de deux cristaux (*fig.* 4 et 5). Les faces E sont striées parallèlement aux faces μ. La zone E, m, a est très-nette, la zone E, μ, α est, au contraire, fort striée; on y distingue plusieurs facettes intermédiaires entre α et μ, mais on n'a pu en déterminer qu'une seule $\dot{\nu}$ $(a : \frac{3}{2} b : — c)$.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
$m — m$	116.20	*	116.20
E : m	121.50		121.45
E : a	90. 0		90. 0
A : m	125.24		125.30
A : μ	69.12		» »
A : m'	54.36		» »
$m \smile \mu$	123.48	*	123.48
$m \smile m'$	109.11		109. 0
E : μ	127.13		127.20
E : ν	116.52		116.30 environ.
E : α	90. 0		90. 0 environ.
$\mu — \mu$	105.33		105.20
A : a	133.00		133.10
A : P	102.15		»
A : α	63.32		63.20
$m \wedge m'$	76.50	*	76.50
$m \wedge \mu$	85.18		85.22
A : E	90. 0		90. 0

Angle plan de la base : 78° 56′.

Ce sel se conserve bien à l'air. Il se décompose en se redissolvant dans l'eau. Sa dissolution donne par des concentrations successives :

1° Du silicotungstate bipotassique hexagonal ;

2° Quelques cristaux rectangulaires du sel sesquipotassique ;

3° Des cristaux rhomboédriques d'acide silicotungstique retenant toujours un peu de potasse.

Son analyse conduit à la formule :

$$2(SiO^2, 12WO^3), 3KO, 5HO + 25Aq.$$

Il ne retient à 100 degrés que 3 équivalents d'eau basique.

		Calculé.	Trouvé.
$24WO^3$.......	2784	85,53	85,65
$2SiO^2$........	60	1,85	1,80
3KO.........	141	4,33	4,40
3HO.........	27	0,83	0,92
27Aq........	243	7,46	7,35
	3255	100,00	100,12
$23CO^2$.......	506	15,54	15,75

Les cristaux rhomboédriques formés lors de la décomposition par l'eau du sel précédent ne paraissent point différer, pour leur forme, de l'acide silicotungstique rhomboédrique ordinaire. Cependant, ils se conservent moins bien et s'effleurissent à l'air. Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

		Acide pur.
Acide silicotungstique anhydre........	85,60	85,87
Potasse........................	0,60	0,0
Eau demeurant à 100 degrés..........	4,10	4,35
Eau chassée à 100 degrés............	9,80	9,78
Acide carbonique expulsé par calcination avec le carbonate de soude.........	16,70	17,27

Cette composition correspond à celle de l'acide rhomboé-

drique dans lequel une petite quantité d'eau basique serait remplacée par de la potasse. Elle serait exprimée par la formule :

$$4(SiO^2, 12WO^3), KO, 15HO + 88Aq.$$

Une composition aussi compliquée ne me paraît pas admissible. D'un autre côté, il est difficile d'expliquer la quantité de potasse trouvée à l'analyse par la supposition d'un mélange, car cette base ne pourrait s'y trouver qu'à l'état de silicotungstate, et en supposant qu'elle ne pût pas former un sel plus acide que le silicotungstate sesquipotassique, il faudrait encore admettre la présence de 14 pour 100 de ce sel mélangé, ce qui me paraît impossible en raison de la netteté des cristaux.

Il me semble donc qu'il ne reste qu'une hypothèse admissible, c'est qu'une petite quantité de potasse peut remplacer l'eau dans les cristaux d'acide silicotungstique sans changer leur forme. Cette hypothèse est d'autant plus probable que nous verrons plus loin la chaux et la baryte pouvoir former des sels acides isomorphes avec l'acide libre.

Si l'on ajoute à une dissolution concentrée de silicotungstate bipotassique plusieurs fois son volume d'acide sulfurique concentré, il se forme un précipité blanc pulvérulent. Si l'on décante la liqueur surnageante, et si l'on redissout le résidu dans l'eau, on obtient par des concentrations successives :

1° Des cristaux rhomboédriques d'acide silicotungstique contenant des traces de potasse, comme ceux que je viens de décrire;

2° Des cristaux lamellaires appartenant à un prisme oblique non symétrique, dont les angles sont approximativement de 92° 40', 101° 30' et 109 degrés, et dont l'analyse m'a donné :

Acide silicotungstique...................	87,75
Potasse................................	1,65

Perte par calcination....................	10,25
Acide carbonique expulsé par fusion avec le carbonate de soude..................	16,80

Ces résultats s'accorderaient avec la supposition d'un silicotungstate semipotassique. Mais la perte par calcination comprend, outre l'eau, une quantité notable d'acide sulfurique dont ces cristaux sont imprégnés et ne peuvent être complétement débarrassés; en sorte que l'on ne peut établir avec certitude leur composition.

J'ai essayé plusieurs fois, mais toujours sans succès, de faire dissoudre une plus grande quantité de silice par l'ébullition soit avec le silicotungstate neutre, soit avec le sel acide de potasse.

Silicotungstate quadrisodique.

Ce sel s'obtient avec la plus grande facilité par l'ébullition du tungstate acide de soude avec de l'eau et de la silice gélatineuse. Mais il m'a été impossible d'en obtenir des cristaux déterminables. Lorsque la dissolution est devenue sirupeuse par la concentration, elle se remplit de cristaux en fines aiguilles, qui emprisonnent une telle quantité d'eau mère, qu'il est impossible de les séparer à l'état de pureté. Sans être déliquescents, ils restent humides et comme empâtés dans l'eau mère visqueuse.

Je n'ai pu analyser que le sel séché à 100 degrés, et dans un état qui ne permettait pas d'espérer des résultats bien précis. Les analyses conduisent approximativement à la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, 4NaO + 7Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$SiO^2, 12WO^3$.....	1422	88,38	87,80	86,50
$4NaO$...........	124	7,71	8,50	8,73
$7HO$............	63	3,91	3,78	4,57
	1609	100,00	100,08	99,80
$9CO^2$..........	198	12,31	12,21	11,81

La dissolution saturée de ce sel est très-remarquable par sa grande densité; je l'ai trouvée de 3,05 à 19 degrés. Elle renferme à cette température une partie de sel séché à 100 degrés pour 0,21 d'eau.

M. Scheibler, dans son Mémoire sur les tungstates, avait signalé le métatungstate de soude comme pouvant recevoir quelque application, en raison de la grande densité de sa dissolution (3,02), par exemple pour la séparation de certains minéraux dans l'analyse mécanique des sables ou des roches pulvérisées. Le silicotungstate paraît le surpasser encore sous ce rapport, et sa préparation n'offre aucune difficulté (1).

Silicotungstate bisodique.

On obtient ce sel en traitant par l'acide chlorhydrique la dissolution du précédent et faisant cristalliser. Si la cristallisation a lieu à 40 ou 50 degrés, ou à la température ordinaire en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, le sel ne retient que 13 équivalents d'eau, tandis qu'une dissolution pure s'évaporant à la température ordinaire donne des cristaux à 20 équivalents d'eau.

Cristaux formés à chaud. — Ils se présentent en tables rhomboïdales, presque rectangulaires, mais provenant cependant d'un prisme oblique non symétrique P, M, N (*fig.* 6), habituellement tronqué sur les angles latéraux par les faces *e* et ε et plus rarement sur les arêtes latérales par les faces E.

	Calculé.		Observé.
M—N.......	93°30′	*	93°30′
M : E.......	130.36		» »

(1) Cette préparation est rendue surtout très-facile et peu coûteuse, maintenant que l'on peut se procurer à Londres, pour le prix d'environ 1fr,25 le kilogramme, une matière employée pour rendre les étoffes incombustibles, et qui est essentiellement composée de tungstate neutre de soude, mélangé seulement avec une petite proportion de talc en poudre.

	Calculé.		Observé.
P : M.......	95°.22′	*	95°.22′
P : N.......	91.24	*	91.24
P : e.......	129.50		130.0
P : E.......	92.40		92.40
P : ε.......	127.39		127.30
M : e.......	123.50	*	123.50
N : e.......	57.30	*	57.30
M : ε.......	116.57		116.55
N : ε.......	54.12		54.10

Angles plans de P......	M : N...	93°.23′
	M : E...	130.32
» » de M.....	P : e...	135.22
	P : E...	88.55
	P : ε...	42.35
» » de N......	P : M...	95.18

Ces cristaux paraissent assez brillants ; ils ne s'altèrent pas à l'air, cependant les angles sont un peu variables.

Leur analyse m'a donné les résultats suivants :

		Calculé.	I.	II.
12 WO^3....	1392	86,95	87,40	87,25
SiO^2.......	30	1,87	1,60	1,70
2 NaO.....	62	3,87	3,58	3,90
6 HO......	54	3,37	3,00	3,25
7 Aq.......	63	3,94	4,40	4,10
	1601	100,00	99,88	100,20
11 CO^2.....	242	15,12	15,20	15,05

Cristaux obtenus à la température ordinaire. — Ces cristaux, souvent très-volumineux, ont l'apparence de prismes rectangulaires ; cependant ils appartiennent comme les précédents au système du prisme oblique non symétrique, M, N, P. Ils sont fréquemment tronqués sur une seule arête par la face A. Une seule fois j'ai obtenu quelques cristaux présentant en outre une face μ sur l'arête postérieure entre P et M (*fig.* 7).

Il y a un clivage peu net suivant les faces M, un autre plus net suivant la base P. L'apparence rectangulaire de ces cristaux, leur limpidité et leur éclat un peu nacré leur donnent quelque analogie avec les beaux fragments de clivage d'anhydrite.

	Calculé.		Observé.
M : A.......	133°.16′	*	133°.16′
M : N.......	88.20	*	88.20
P : M.......	95. 7	*	95. 7
P : μ.......	125.30	*	125.30
P : N.......	89.40	*	89.40
P : A.......	93.28		93.32
N : μ.......	91. 9		91.15

Angles plans de P......	M : A...	133°.14′
	M : N...	88.21
» » de M.....	P : N...	89.49
» » de N.....	P : M...	95. 7

Ils s'effleurissent assez promptement au contact de l'air. Leur composition est exprimée par la formule :

$$SiO^2, 12WO^3\, 2NaO, 2HO + 18Aq.$$

		Calculé.	I.	II.	III.
12 WO^3..	1392	83,65	84,20	»	»
SiO^2.....	30	1,80	1,75	»	»
2 NaO...	62	3,73	3,86	»	»
6 HO....	54	3,25	3,50	3,40	3,00
14 Aq....	126	7,57	6,95	7,35	7,60
	1664	100,00	100,26		
11 CO^2...	242	14,54	14,65	14,70	

Lorsqu'une dissolution concentrée de ce sel cristallise par refroidissement, il se forme d'abord des cristaux du premier hydrate, et à la fin ceux du second. Mais la for-[illegible]ces derniers est toujours précédée de la produc-[illegible]lques cristaux appartenant à une troisième

forme. Mais ces derniers ont peu de stabilité ; peu après qu'ils se sont formés, ils se redissolvent tandis que les cristaux précédents prennent naissance. J'ai pu cependant en obtenir d'assez bien conformés pour en déterminer la forme.

Ce sont encore des prismes obliques non symétriques, mais portant d'assez nombreuses modifications. Outre les faces principales M, N, P, on trouve constamment les faces latérales E et une troncature α^2 de l'angle inférieur (*fig.* 9). On rencontre encore quelquefois les faces *m*, *n*, *v* et e^2 (*fig.* 8). La rapidité avec laquelle ils s'effleurissent rend leur mesure difficile.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
E : M	130.56		130.50
E : N	45.56		46.10
M : N	95. 0		95.20
P : e^2	124. 2		124.50
P : E	77.33		77.50
P : *m*	148. 0		148.16
P : M	108. 0	*	108. 0
P : α^2	76.10	*	76 10
P : *n*	154.47		154.30
P : N	125.20	*	125.20
P : *v*	54.47		54.10
E : *m*	102.40		102.46
E : *n*	60.27		61. 0
E : α^2	98.37		98.25
E : *v*	63.26		64. 0
e^2 : M	141.47		142. 0
M : α^2	125.20	*	125.20
α^2 : *v*	129. 0	*	129. 0
M : *v*	74.20		74.15
α^2 : *m*	99.14		»
α^2 : *n*	92.18		93. 0
α^2 : N	110.38		110.40
M . *n*	103.24		104. 0

	Calculé.	Observé.
N : m	116° 4′	117° 0′
N : e^2	80.45	
m : e^2	144.41	144.50
m : ν	57.18	56.50

Angles plans de P......	E : M...	141° 1′
	E : A...	95.57
	E : N...	44.14
Angles plans de α^2......	P : m...	157.40
	P : M..	124.23
	P : E...	79.12
	P : N...	43.11
	P : ν...	19.33

Le mode de formation de ces cristaux semblerait indiquer qu'ils renferment une quantité d'eau de cristallisation intermédiaire entre le premier et le second hydrate. Cependant les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes que ceux qu'a fournis le second hydrate. J'ai obtenu en effet :

	Calculé.	I.	II.
6 HO.......	3,50	2,97	3,25
14 Aq	7,57	7,32	7,25

Silicotungstate bisodique et azotate sodique.

Ayant essayé une fois, pour la préparation du sel précédent au moyen du silicotungstate neutre, de remplacer l'acide chlorhydrique par de l'acide azotique, j'ai obtenu, après une première cristallisation de silicotungstate, par concentration de l'eau mère, de beaux cristaux d'un sel qui ressemble beaucoup au premier abord au silicotungstate bisodique cristallisé à froid, mais qui, loin d'être efflorescent comme lui, tend plutôt à s'humecter facilement.

Ce sont des prismes presque exactement rectangulaires, mais cependant obliques non symétriques P, A, E, rarement tronqués sur les arêtes verticales par des faces M et N

très-peu développées. Ils sont toujours maclés parallèlement à E (*fig.* 10). Les faces AA′ forment un angle rentrant d'un côté, saillant de l'autre; les faces P et P′ se confondent presque.

Ils se clivent suivant les faces A et E.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
E : M.......	116.30	*	116.30
E : A.......	88.30	*	88.30
E : N.......	118.51		»
A : A′.....	177. 0		177. 0
P : E.......	90. 5	*	90. 5
P : M.......	90.33		90.30
P : A.......	90.35	*	90.35
P : N.......	89.32		89.10

La calcination de ce sel donne lieu à un dégagement de vapeurs rutilantes qui y prouve la présence de l'acide azotique.

On y a dosé cet acide de la manière suivante : le sel étant dissous dans l'eau, on a fait bouillir avec un léger excès de chaux, puis on a précipité l'excès par le carbonate d'ammoniaque. La liqueur filtrée a été évaporée à siccité et le résidu assez fortement desséché. C'était un mélange d'azotate et de carbonate de soude; après en avoir déterminé le poids, on y a dosé le carbonate de soude par un essai alcalimétrique, ce qui a donné par différence le poids de l'azotate de soude.

La recherche des autres principes a été faite par la méthode ordinaire, seulement, pour le dosage de l'eau, on a dû retrancher de la perte par calcination le poids de l'acide azotique trouvé précédemment.

J'ai obtenu ainsi une composition exprimée par la formule :

$$2(AzO^5, NaO) + 3(SiO^2, 12WO^3, 2NaO, 2HO + 13Aq).$$

		Calculé.	Trouvé.	
$36WO^3$.......	4176	83,07	84,95	»
$3SiO^2$........	90	1,80		
$8NaO$........	248	4,93	4,89	5,12
$2AzO^5$........	108	2,15	»	2,10
$15HO$..........	135	2,68	2,60	
$30Aq$........	270	5,37	5,35	
	5027	100,00		
$31CO^2$........	682	13,56	13,70	

Silicotungstate monosodique.

On obtient ce sel en traitant le silicotungstate bisodique par l'acide sulfurique. Si celui-ci n'est pas en trop grand excès, la dissolution ne se trouble pas, mais donne par la concentration des cristaux du sel monosodique. Si la proportion d'acide sulfurique est très-considérable, il se forme immédiatement un précipité pulvérulent peu soluble dans l'acide sulfurique. En décantant le liquide surnageant, et redissolvant le résidu dans l'eau, on obtient par l'évaporation une belle cristallisation du même sel. On peut d'ailleurs le produire aussi directement en faisant cristalliser un mélange de silicotunsgtate bisodique et d'acide silicotungstique.

Ce sel offre une telle analogie de forme avec le silicotunsgtate bisodique cristallisé à chaud, qu'on ne peut que difficilement les distinguer l'un de l'autre.

La forme dominante est le prisme oblique non symétrique P, M, N. Quelquefois on y rencontre une troncature E des arêtes latérales, et deux petites facettes *a* et ε sur l'angle antérieur et sur l'un des angles latéraux (*fig.* 11).

	Calculé.		Observé.
M : N.........	95° 0'	*	95° 0'
M : E.........	48.22		49.30
P : M.........	95.40	*	95.40

	Calculé.		Observé.
P : N	91°30′	*	91°30′
P : E	91. 5		92. 0
P : *ε*	127.39		127.30
P : *a*	129.56		130.10
N : *a*	127. 2		127.30
M : *a*	127. 8		127.24
M : *ε*	63.40	*	63.40
N : *ε*	125.24	*	125.24

Angles plans de la face P	M : N	94°53′
	M : E	129.45
Angles plans de la face M	P : *n*	137.13
	P : N	91. 1
Angles plans de la face N	P : *a*	141.41
	P : M	95.33

Sa composition est représentée par la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, NaO, 3HO + 14Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$12WO^3$	1392	86,68	89,10	88,90
SiO^2	30	1,87		
NaO	31	1,93	1,70	1,11
7HO	63	3,92	3,65	3,75
10Aq	90	5,60	5,70	5,95
	1606	100,00	100,15	99,71
$12CO^2$	264	16,44	16,70	17,25

On voit que les analyses faites sur deux produits de préparations différentes présentent, dans la proportion de soude, une différence assez marquée. Elle ne doit pas être attribuée à une erreur d'analyse, car elle est confirmée par le dosage de l'acide carbonique expulsé par la calcination avec le carbonate de soude. On ne peut d'ailleurs, en raison de la pureté des cristaux analysés, l'expliquer par un mélange. Il est probable que, de même que nous avons vu plus haut une certaine quantité de potasse remplaçant l'eau

dans des cristaux d'acide silicotungstique, nous avons ici un remplacement d'une partie de la soude par de l'eau, sans altération de la forme cristalline.

Malgré l'identité de forme de ce sel et du silicotungstate bisodique, on doit remarquer qu'ils ne renferment pas la même quantité d'eau de cristallisation.

Ce sel ne peut être purifié par cristallisation, car lorsqu'on le redissout dans l'eau et que l'on concentre la dissolution, on obtient d'abord une abondante cristallisation d'acide silicotungstique, et à la fin seulement on voit se reproduire, dans l'eau mère très-concentrée, des cristaux du sel primitif.

Silicotungstate bibarytique.

Le moyen le plus commode pour préparer ce sel consiste à dissoudre directement le carbonate de baryte dans une dissolution d'acide silicotungstique, en cessant lorsqu'il commence à se former un précipité à peu près insoluble de silicotungstate neutre. La dissolution donne par concentration et refroidissement de beaux cristaux prismatiques. Mais si on laisse ceux-ci en contact avec l'eau mère refroidie, ils disparaissent peu à peu et se transforment en un sel plus hydraté cristallisant en rhomboèdres.

Sel prismatique. — Sa forme est celle d'un prisme rhomboïdal oblique MM, tronqué sur ses arêtes aiguës par les faces A, et terminé par la base P et les facettes μ sur les arêtes postérieures; on y distingue encore quelquefois la face α tronquant l'arête $\mu\mu$ (*fig.* 12).

Les cristaux sont généralement en prismes assez allongés, très-nets, d'un éclat adamantin et inaltérables à l'air.

	Calculé.		Observé.
M — M	59° 36′	*	59° 36′
M : A	119.48		119.48
P : M	105.27	*	105.27
P : μ	67.25	*	67.25

	Calculé.	Observé.
P : A........	122°.25′	122°.24′
A : α........	104. 3	104. 0
μ — μ........	67.32	67.40
A : μ........	97.40	97 38

Angle plan de la base.......... 51°36′20″.

La composition de ces cristaux correspond à la formule :

$SiO^2, 12WO^3, 2BaO, 2HO + 14Aq.$

		Calculé.	I.	II.
$12WO^3$........	1392	82,72	82,80	»
SiO^2..........	30			
2BaO.........	153	8,90	8,87	»
8HO..........	72	4,19	4,15	4,15
8Aq..........	72	4,19	4,20	4,24
	1719	100,00	100,02	
$11CO^2$........	242	14,08	14,15	14,50

Sel rhomboédrique.— Les cristaux de ce sel offrent tout à fait l'apparence d'octaèdres réguliers, mais il est facile de reconnaître que ce sont des rhomboèdres basés, présentant un axe de double réfraction perpendiculaire à la base P. Le plus souvent on n'y voit que la base et le rhomboèdre R, mais quelquefois on observe aussi de petites faces d'un rhomboèdre plus obtus S, qui donne aux cristaux l'apparence de cubo-octaèdres, et plus rarement encore les faces linéaires du prisme hexagonal M (*fig.* 13).

Ces cristaux sont parfaitement limpides, très-éclatants, mais s'effleurissent à la longue au contact de l'air. Ils offrent un clivage suivant la base.

	Calculé.		Observé.
R — R.......	69°. 0′	*	69°. 0′
R : S.......	124.30		124.28
R : M......	145.30		145 30

	Calculé.	Observé.
P : R.......	107°54′	107°56′
P : S.......	122.51	123. 0
M — M......	120. 0	120. 0
S — S.......	86.39	

Ils renferment 8 équivalents d'eau de plus que les précédents.

		Calculé.	I.	II.	III.
$12WO^3$.....	1392	79,40	80,45	79,17	»
SiO^2.....	30				
2BaO.....	153	8,54	8,20	»	»
8HO.....	72	4,02	4,16	4,07	4,30
16Aq......	144	8,04	7,20	7,43	7,60
	1791	100,00			

On peut également arriver à ces sels sans passer par la préparation de l'acide silicotungstique.

Si l'on ajoute du chlorure de baryum à une dissolution chaude de silicotungstate bisodique, de manière que celui-ci demeure en excès, la liqueur laisse déposer par le refroidissement un sel double en petits cristaux octaédriques qui semblent d'abord réguliers, mais qui jouissent de la double réfraction et paraissent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit.

	Observé.
m — *m*.......	111°10′
m ⌣ *m*.......	107.26
m ∧ *m*.......	70.15 (Calculé, 70°10′).

Le plus souvent ces cristaux sont groupés de telle façon que chaque octaèdre semble formé de la réunion de six octaèdres plus petits occupant chacun un de ses sommets, et que chacune de ses faces résulte de trois plans qui laissent entre eux des angles rentrants (*fig.* 14).

La composition de ces cristaux est exprimée par la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, 3BaO, NaO + 28Aq.$$

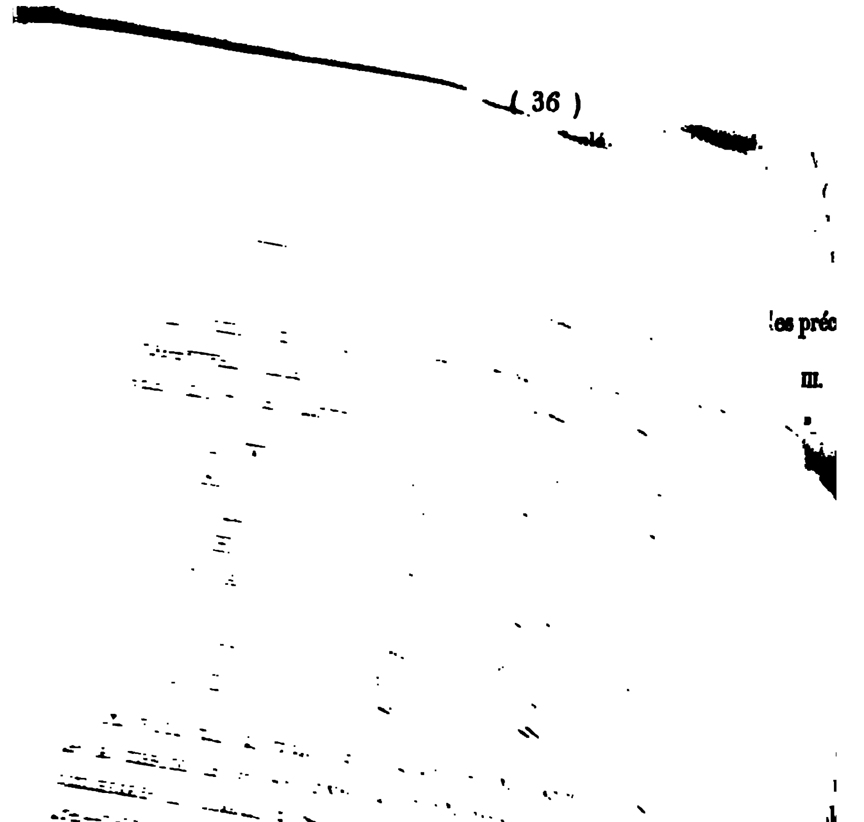
		Calculé.	I.	II.
ce M[illegible]VO^3	1392	73,51	72,50	73,80
et l [illegible]	30			
un BaO	229,5	11,86	12,26	11,26
fo[illegible]O	31	1,60	1,50	1,98
[illegible] HO	63	3,26	3,37	3,15
41 Aq.........	189	9,77	9,85	10,05
	1934,5	100	99,48	100,24
9 CO^2.......	198	10,23	10,40	10,27

Ce sel double est décomposé par des lavages prolongés qui lui enlèvent du silicotungstate de soude et laissent à la fin un résidu pulvérulent presque complétement insoluble qui est le silicotungstate quadribarytique. En le dissolvant dans l'eau à l'aide d'acide chlorhydrique, on le transforme facilement en sel bibarytique.

Lorsqu'on décompose le silicotungstate bisodique par l'azotate barytique, on obtient, outre les cristaux octaédriques du sel double décrit plus haut, un autre sel de composition plus complexe, car il renferme une quantité notable d'azotate de baryte. Ses cristaux paraissent rectangulaires, mais sont réellement des prismes obliques non symétriques dont les angles sont de 92 degrés, 95 degrés et 90°30'. Ils se décomposent lorsqu'on les redissout dans l'eau et qu'on essaye de les faire cristalliser de nouveau. Je n'en ai pas déterminé la composition assez exactement pour leur assigner une formule.

Silicotungstate bicalcique.

Ce sel, préparé directement par dissolution du carbonate de chaux dans l'acide silicotungstique, cristallise dans une dissolution très-concentrée, presque sirupeuse, en magnifiques cristaux rhomboédriques basés, semblables à des octaèdres réguliers et tout à fait analogues à ceux du sel bibarytique. Mais je n'y ai pas observé d'autre forme que le rhomboèdre R et sa base P.



baryte ou de la chaux.

Il me semble que cette analogie de formes doit être ...liquée par une autre cause, à laquelle ...nées plusieurs autres coïncidences remarquables ...t signaler entre divers composés définis ...

ɔire, par exemple entre le silicotungstate bisodique monosodique. C'est que deux composés renfermant ɩent, ou un groupe d'éléments communs qui en ė beaucoup la plus grande partie en poids, peuvent norphes quand bien même les éléments par lesquels rent n'ont pas une constitution atomique sem-ɪ).

licotungstate bicalcique dissout facilement à l'aide aleur une nouvelle quantité de carbonate de chaux, dissolution du sel neutre ainsi obtenu devient siru-ɔuis visqueuse par la concentration, et finit par se en masse sans former de cristaux distincts.

Silicotungstate bimagnésien.

l, préparé directement en dissolvant la magnésie cide silicotungstique, se sépare dans la liqueur siru-n beaux cristaux limpides, inaltérables à l'air.

ont des prismes obliques non symétriques, P, M, N 5), largement tronqués par les faces latérales E. On ve en outre les faces ε^2 entre P et E, n et ν entre P t une face $r\left(a : \frac{1}{3} b : c\right)$.

	Calculé.		Observé.
E : M.......	112°.16′	*	112°.16′
E : N.......	68. 0	*	68. 0
M—N.......	135.44		135.44
P : E.......	93.10	*	93.10
P : ε^2.......	139.59		140. 0
P : M.......	90.50	*	90.50
P : n.......	132.21		132. 0
P : N.......	88.27		88.30
P : ν.......	46. 0	*	46. 0

ɩeut citer, comme un exemple remarquable de ce principe, l'iso-ɩ constaté par M. Scheibler (*Journal für praktische Chemie*, II, p. 273) de la plupart des métatungstates, bien qu'ils renfer-roportions variables d'eau de cristallisation.

	Calculé.	Observé.
P : r........	124°.12′	124°.30′
{ E : r........	132. 3	132.10
{ E : n........	76.13	75.40
E : ν........	72. 9	72.10
{ r : M........	137.22	137.40
{ M : ν........	120.22	120.35
ε^2 : N........	102.40	102.40
ε^2 : ν........	68.56	69. 6
ε^2 : M........	76.34	76.30

Angles plans de la face P.....	E : r...	140°.41′
	E : M..	112.15
	E : A..	90.12
	E : N..	68. 5
Angles plans de la face E....	P : n...	135. 6
	P : N...	89.36
	P : ν...	44.31

Sa composition correspond à la formule :

$$SiO^2, 12WO^3, 2MgO, 2HO + 16Aq.$$

Il perd à 100 degrés 10 équivalents d'eau.

		Calculé.	Trouvé.
12 WO^3.....	1392	87,54 (12 WO^3 + SiO^2)	87,50
SiO^2........	30		
2 MgO......	40,5	2,49	2,60
8 HO.......	72	4,43	4,56
10 Aq.......	90	5,54	5,47
	1624,5	100	100,13
11 CO^2......	242	14,89	17,06 (11 et 13 CO^2)
13 CO^2......	286	17,61	

On voit, par la perte d'acide carbonique, que le tungstate de magnésie est décomposé, à peu près complétement, par le carbonate de soude.

Le silicotungstate neutre de magnésie ne peut pas mieux cristalliser que celui de chaux.

Silicotungstate bialuminique.

Ce sel s'obtient, soit en faisant dissoudre de l'alumine en gelée (précipitée à froid) dans l'acide silicotungstique, soit en ajoutant celui-ci à une dissolution de chlorure d'aluminium. Il se dépose, lorsque la dissolution concentrée est devenue presque sirupeuse, en magnifiques cristaux octaédriques, d'un grand éclat et d'une parfaite limpidité.

Ce sont des octaèdres réguliers, sans aucune modification, et présentant la réfraction simple. Leur composition est exprimée par la formule :

$$3(SiO^2, 12WO^3), 2Al^2O^3, 6HO + 87Aq.$$

		Calculé.	I.	II.	III.
$36WO^3$...	4176	80,21	80,70	»	»
$3SiO^2$....	90	1,73	1,55	»	»
$2Al^2O^3$...	103	1,98	1,90	»	»
$27HO$....	243	4,67	»	4,55	4,75
$66Aq$....	594	11,41	11,35	11,27	11,25
	5206	100,00			
$39CO^2$....	858	16,48	»	16,31	16,85

On peut faire dissoudre dans ce sel une plus grande quantité d'alumine, mais alors la dissolution s'épaissit par l'évaporation comme une dissolution de gomme, et finit par se dessécher en une masse vitreuse.

Ce sel se comporte d'une manière singulière avec l'ammoniaque. Cet alcali trouble bien à froid sa dissolution, mais, si l'on chauffe, la liqueur s'éclaircit complétement en présence d'un excès d'ammoniaque ou de carbonate d'ammoniaque. Si, après avoir chassé par l'ébullition l'excès d'ammoniaque, on concentre la dissolution, il s'y forme de beaux cristaux octaédriques d'un sel double; il reste ensuite une eau mère visqueuse dans laquelle il ne se forme plus de cristaux.

Le sel double ainsi obtenu ressemble absolument au silicotungstate bialuminique; cependant ses cristaux n'appartiennent pas au système régulier, car ils jouissent de la double réfraction. Il m'a été impossible, malgré leur éclat, d'en déterminer exactement la forme, toutes les faces donnant lieu à des images multiples qui semblent indiquer que ces octaèdres résultent d'un groupement complexe. Tout ce que je puis dire, c'est que tous les angles sont compris entre 109 et 110 degrés.

Leur composition est exprimée par la formule :

$$3(SiO^2, 12WO^3), 2Al^2O^3, 9AzH^4O + 75Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$36WO^3$....	4176	79,12	78,95	»
$3SiO^2$.....	90	1,71	1,90	»
$2Al^2O^3$....	103	1,95	1,75	1,75
$9AzH^4O$...	234	4,43	4,26	»
9HO.....	81	1,54	1,89	»
66Aq.....	594	11,25	11,15	»
	5278	100,00	99,90	
$39CO^2$.....	858	16,25	15,97	16,75

Silicotungstate biargentique.

On prépare ce sel, soit en dissolvant du carbonate d'argent dans de l'acide silicotungstique étendu, soit en ajoutant celui-ci à une dissolution d'azotate d'argent.

C'est un sel très-peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique étendu. Il se dépose par le refroidissement en croûte adhérente à la capsule, et, à la surface, en une pellicule cristalline qui paraît formée d'une agrégation de grains cristallins à peu près rectangulaires.

Sa formule est :

$$SiO^2, 12WO^3, 2AgO, 2HO + 7Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$........	1392	81,96	82,40
SiO^2.........	30		
$2AgO$........	232	13,37	12,93
$5HO$....... ..	45	2,60	2,82
$4Aq$..........	36	2,07	1,85
	1735	100,00	

L'analyse en a été faite en le traitant par l'acide chlorhydrique étendu qui laisse l'argent à l'état de chlorure; la dissolution, évaporée à siccité et calcinée, donne l'acide silicotungstique.

Silicotungstate quadrimercureux.

C'est le précipité jaune pâle, pesant, que l'on obtient en traitant par le nitrate mercureux les dissolutions de tous les silicotungstates, quel que soit leur degré d'acidité. Il est insoluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

Il a été analysé après dessiccation à 100 degrés, et ne paraît pas retenir d'eau.

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$........	1392	61,76	61,40
SiO^2..........	30	1,31	1,25
$4Hg^2O$........	832	36,91	35,83
	2254	100,00	98,48
$13CO^2$.........	286	12,69	12,85

L'analyse donne une perte assez forte qui tient à ce que je n'ai pas cherché à faire un dosage très-exact du mercure. Je me suis borné à peser après une forte dessiccation le protochlorure de mercure provenant de la décomposition du sel par l'acide chlorhydrique. Du reste, je ne voudrais pas affirmer que le sel à 100 degrés ne retienne point une petite quantité d'eau.

ACIDE TUNGSTOSILICIQUE.

J'ai déjà dit que cet acide se forme par la décomposition qu'éprouve une dissolution d'acide silicodécitungstique lorsqu'on l'évapore à siccité à l'aide de la chaleur et que l'on redissout le résidu. Une petite quantité de silice demeure insoluble, et la dissolution, concentrée par l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, donne peu à peu naissance à de beaux cristaux d'acide tungstosilicique.

Leur forme appartient au prisme oblique non symétrique. Ils se composent essentiellement du prisme MN, tronqué latéralement par les faces E, et de la base oblique P. Mais on observe souvent aussi un grand nombre de petites facettes supplémentaires, telles que *e*, ε, μ, $\mu^{\frac{1}{2}}$ et ν (*fig.* 16).

		Calculé.		Observé.
E : M		112°.14'	*	112°.14'
E : N		59.48	*	59.48
M — N		127.34		127.34
P : M		119.46	*	119.46
P : μ		81. 7		81. 0
P : $\mu^{\frac{1}{2}}$		48.30		48.20
P : N		117.24	*	117.24
P : ν		81.40	*	81.40
P : *e*		124.44		124.45
P : E		90.13		90.10
P : ε		55.34		55.30
E : μ		115.10		»
E : ν		55.43		56
E : $\mu^{\frac{1}{2}}$		108.46		»
e : M		126.19		»
M : ν		110.40		110.40

Angles plans de la face P.... { E : M..... 115°.42' ; E : N..... 55.21 }

Angles plans de la face M. . .	P : N.	105°.17′
	P : ν	66.47
Angles plans de la face E. . . .	P : M.	122.20
	P : μ.	80. 3

Ces cristaux se conservent bien à l'air ou tombent en déliquescence suivant l'état hygrométrique de l'atmosphère.

Leur composition correspond à la formule :

$$12WO^3, SiO^2, 4HO + 20Aq.$$

		Calculé.	I.	II.	III.
$12WO^3$...	1392	84,98	85,18	85,14	85,15
SiO^2.....	30	1,83	1,88	1,86	1,85
8HO.....	72	4,40	3,88	4,19	4,05
16Aq....	144	8,79	9,06	8,81	8,95
	1638	100,00			
$13CO^2$....	286	17,46	17,88	»	17,65

Soumis à l'action de la chaleur, il fond en partie dans son eau de cristallisation au-dessous de 100 degrés, puis se boursoufle et se dessèche. A une température d'environ 200 degrés, on le voit tout à coup se déliter et tomber en une fine poussière. Il ne retient plus alors que 2 équivalents d'eau; il se redissout d'ailleurs facilement avec dégagement de chaleur. Même après avoir été chauffé au delà de 300 degrés, il se redissout en ne laissant qu'un résidu insignifiant et cristallise de nouveau sans altération. Lorsqu'on le calcine, il présente, au moment de sa décomposition, un phénomène d'ignition très-faible, que je n'ai jamais observé avec l'acide silicotungstique.

Il est très-soluble dans l'alcool, et se comporte avec l'éther comme l'acide silicotungstique.

Il se combine facilement avec les bases et décompose énergiquement les carbonates, mais la grande solubilité de ses sels ne permet pas toujours de les obtenir à l'état cristallisé. Il semble d'ailleurs qu'il y en a plusieurs qui, sans

présenter une solubilité excessive, ne sont pas susceptibles de cristalliser. Je ne saurais signaler aucun caractère qui permette de les distinguer des silicotungstates.

Lorsqu'on essaye de préparer ces sels, on obtient presque toujours avec eux une certaine quantité de silicotungstates qui se séparent dans la première cristallisation. J'ai cru d'abord devoir attribuer ce fait à une transformation partielle de l'acide tungstosilicique. Cependant, je n'ai jamais pu constater positivement une pareille transformation ni dans cet acide, ni dans aucun de ses sels, lorsqu'une fois on les a obtenus cristallisés et purs. Je pense donc que cette production habituelle d'une petite quantité de silicotungstates tient à un mélange, difficile à éviter, d'acide silicotungstique dans l'acide tungstosilicique brut, dont l'excessive solubilité rend presque impraticable la purification par cristallisation.

Je n'ai réussi à obtenir aucune combinaison définie de cet acide avec l'ammoniaque. Si l'on ajoute à sa dissolution une quantité insuffisante de cet alcali, on obtient par la concentration un dépôt blanc, mou, mamelonné, tout semblable au silicotungstate d'ammoniaque, et qui en est peut-être formé en tout ou en partie. C'est un produit trop mal défini pour que j'aie cherché à l'analyser. Avec un excès d'ammoniaque, il se forme du silicodécitungstate et un précipité cristallin de tungstate acide (paratungstate) d'ammoniaque.

Tungstosilicate quadripotassique.

Ce sel a été obtenu en cristaux prismatiques mal déterminés. Ce sont des prismes rectangulaires, dont les arêtes verticales sont tronquées par les faces peu développées d'un prisme rhomboïdal d'environ 160 degrés. Ils se terminent par une face courbe, indéterminable, dans laquelle on distingue des parties rentrantes indiquant une hémitropie.

Sa composition est représentée par la formule :

$$12WO^3, SiO^2, 4KO + 20Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$	1392	77,77	77,67
SiO^2	30	1,68	1,72
4KO	188	10,50	10,53
5HO	45	2,51	2,40
15Aq.	135	7,54	7,40
	1790	100,00	99,72
$9CO^2$	198	11,06	10,73

Tungstosilicate bipotassique.

J'ai obtenu deux variétés distinctes de ce sel, se produisant quelquefois simultanément dans la même cristallisation, et susceptibles de se transformer l'une dans l'autre.

Leurs formes sont à la rigueur compatibles, bien que toutes les faces soient différentes. L'analyse n'indique pas une différence de composition appréciable. Cependant, l'absence de toute transition entre ces deux formes, lors même qu'elles se produisent simultanément, et la manière dont les cristaux de chaque variété se groupent en s'isolant de ceux de l'autre forme, ne permettent guère de les confondre. Leur forme appartient au système du prisme rhomboïdal droit.

Cristaux prismatiques (*fig.* 17). — Prismes courts et gros MM, terminés par la base P, et portant une seule facette *a* sur les angles obtus.

	Calculé.		Observé.
	° ′		°
M — M.......	101. 0	*	101
M : *a*.......	131. 0	*	131
{ P : *a*.......	121.46		122
{ *a* ∧ *a*.......	63.32		64

Cristaux lamellaires (*fig.* 18). — Petites lames hexago-

nales formées d'un octaèdre rhomboïdal très-largement basé et tronqué par les faces latérales E. Si l'on rapporte ces cristaux à la même forme primitive que les précédents, l'octaèdre a le signe $m^{\frac{1}{2}}$; les angles suivants ont été calculés dans cette hypothèse :

	Calculé.	Observé.
$m^{\frac{1}{2}} - m^{\frac{1}{2}}$	125°.14′	»
E : $m^{\frac{1}{2}}$	117.23	117°.30′
P : $m^{\frac{1}{2}}$	133.42	133.30

Les angles d'ailleurs n'ont pu être mesurés qu'approximativement, les cristaux étant rarement isolés et déterminables, mais le plus souvent groupés en mamelons radiés.

Ces cristaux ont un éclat nacré, s'écrasent facilement, et ont un toucher un peu onctueux, tandis que les cristaux prismatiques sont plus durs et vitreux.

La composition de ce sel est exprimée par la formule :

$$12WO^3, SiO^2, 2KO, 2HO + 7Aq.$$

		Calculé.	Lamelles.	Cristaux prismatiques.
$12WO^3$	1392	87,16	87,05	89,30
SiO^2	30	1,88	1,70	
2KO	94	5,89	5,85	5,64
2HO	18	1,13	1,35	1,17
7Aq	63	3,94	3,90	3,73
	1597	100,00	99,85	99,84
$11CO^2$	242	15,15	15,30	15,24

Chacune des deux analyses indiquées dans ce tableau est une moyenne de trois analyses bien concordantes. Il semble qu'il y a une légère différence dans la quantité d'eau contenue dans les deux espèces de cristaux ; toutefois cette différence ne correspond pas à un équivalent.

Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau chaude, beaucoup moins dans l'eau froide, bien qu'il le soit encore plus

que le silicotungstate correspondant. Il m'a été impossible de découvrir quelle était la cause qui déterminait l'une ou l'autre de ces formes; seulement, j'ai observé le plus souvent que lorsqu'on a fait dissoudre l'une de ces variétés dans l'eau, c'est plutôt l'autre forme qui se produit par la cristallisation de cette dissolution.

Tungstosilicate bisodique.

Ce sel cristallise en assez gros cristaux, formés d'un rhomboèdre voisin du cube, tronqué sur ses arêtes culminantes par un rhomboèdre tangent, obtus (*fig.* 19).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
R — R.......	87. 0	*	87. 0
R : S.......	133.30		133 30
S : S.......	116.24		116.40
R ∧ S.......	85.39		85.37

Ces cristaux conservent bien leur éclat à l'air, et ne sont pas tout à fait déliquescents, mais ils s'humectent facilement au contact des doigts. Leur composition correspond à la formule :

$$12WO^3, SiO^2, 2NaO, 2HO + 10Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$.......	1392	87,44	87,58
SiO^2.........	30	1,88	1,75
2NaO........	62	3,90	3,79
4HO.........	36	2,26	2,56
8Aq.........	72	4,52	4,26
	1592	100,00	99,94
$11CO^2$.......	242	15,20	15,19

Il cristallise très-facilement, mais seulement quand sa dissolution est devenue tout à fait sirupeuse. On peut juger de sa solubilité par l'observation suivante.

On l'a préparé en dissolvant dans une petite quantité d'eau 16 grammes d'acide tungstosilicique cristallisé et 1 gramme de carbonate de soude, ce qui devait produire près de 16 grammes de sel de soude. La dissolution, réduite par la concentration à ne peser plus que $18^{gr},8$, n'avait encore point laissé déposer de cristaux. Réduite de nouveau à $17^{gr},5$, elle a laissé séparer environ la moitié du sel en gros cristaux très-nets.

Lorsqu'on dissout dans l'acide tungstosilicique une quantité de carbonate de soude convenable pour former un sel quadribasique, la dissolution ne produit pas de cristaux. Elle s'épaissit peu à peu et finit par se prendre en une masse semblable à du miel concrété.

Tungstosilicate quadribarytique.

Si l'on verse de l'eau de baryte dans une dissolution d'acide tungstosilicique, il se forme d'abord un précipité qui disparaît par l'agitation dans la liqueur acide ; mais lorsqu'on a dépassé 2 équivalents de base, le précipité ne se redissout plus, mais se rassemble en un liquide oléagineux à chaud, glutineux à froid et pesant : c'est le sel quadribarytique.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, mais se dissout un peu dans l'eau bouillante. La dissolution se trouble par le refroidissement et laisse bientôt déposer le sel visqueux.

Exposé à l'air, il se durcit peu à peu et se change en une masse vitreuse, cassante, qui reprend sa viscosité au contact de l'eau, même après qu'on l'a desséchée à 100 degrés.

Si on le laisse séjourner dans l'eau, il éprouve au bout de quelques jours à froid, et plus rapidement sous l'influence de la chaleur, une transformation, et se change en une poudre blanche.

Le sel glutineux, durci et devenu vitreux à l'air, et séché à 100 degrés, offre une composition exprimée par la formule :

$$12WO^3, SiO^2, 4BaO + 9Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$.......	1392	76,95	»
SiO^2.......	30	1,65	»
$4BaO$.......	306	16,92	16,81
$9HO$........	81	4,48	4,57
	1809	100,00	
$9CO^2$........	198	10,94	10,71

Le même sel devenu pulvérulent par le séjour prolongé dans l'eau chaude, puis séché à l'air, a pour formule :

$$12WO^3, SiO^2, 4BaO + 27Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$.......	1392	70,63	»
SiO^2..........	30	1,52	»
$4BaO$.........	306	15,53	15,41
$8HO$	72	3,65	3,80
$19Aq$	171	8,67	8,53
	1971	100,00	
$9CO^2$.......	198	10,05	10,40

Lorsqu'on ajoute à l'acide tungstosilicique du carbonate de baryte en quantité convenable pour former un sel bibarytique, la dissolution ne donne par l'évaporation qu'une masse blanche, molle, en forme de choux-fleurs, sans aucun indice de cristallisation.

Tungstosilicate bicalcique.

Ce sel, extrêmement soluble, ne se forme que lorsque sa dissolution est tout à fait sirupeuse. Sa forme est celle d'un prisme oblique non symétrique P, M, N (*fig.* 20), largement tronqué par les faces latérales E, et portant de plus les faces e^2 et μ. Ses cristaux offrent en général l'aspect de tables hexagonales suivant les faces E. Ils ne sont pas déliquescents, mais s'humectent facilement pendant qu'on les observe sur le goniomètre.

	Calculé.		Observé.
E : M........	115°.40'	*	115°.40'
E : N........	73.20	*	73.20
M — N........	137.40		»
P : e^2........	137.53		138. 0
P : E........	89.50	*	89.50
P : M........	116.23		116.10
P : μ........	69.30	*	69.30
P : N........	118 20	*	118.20
E : μ........	117. 5		117. 0
N : e^2........	99.14		98.50
M : e^2........	128.23		127.54
μ : e^2........	92.34		92.20

Angles plans de P.....	E : M....	119°. 0'.30"
	E : N....	71. 4.40
Angles plans de E.....	P : M....	119.38.20
	P : μ.....	66.55.50

Sa composition correspond à la formule :

$$12WO^3,\ SiO^2,\ 2CaO,\ 2HO + 20Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$........	1392	83,06	83,08
SiO^2..........	30	1,79	1,72
2CaO.........	56	3,34	3,15
9HO..........	81	4,83	4,95
13Aq.........	117	6,98	7,15
	1676	100,00	100,05
$11CO^2$........	242	14,44	14,60

Le tungstosilicate quadricalcique est trop soluble pour pouvoir cristalliser, sa dissolution se prend par l'évaporation en une masse mielleuse.

J'ai obtenu une fois un sel différent du précédent par sa forme et sa composition. Les cristaux en sont plus petits, mais plus brillants, plus durs et moins disposés à s'humecter. C'est encore un prisme oblique non symétrique P, M,

N (*fig.* 21) tronqué latéralement par les faces E, et portant les facettes μ et ν.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
E : M........	128.51		129. 0
E : N........	65. 3		65. 0
M — N........	116.12		116.10
P : E........	101. 0	*	101. 0
P : M........	106.37		106.40
P : μ........	56.39		56.40
P : N........	96.30	*	96.30
P : ν........	46.10	*	46.10
E : μ........	113.14	*	113.14
E : ν........	63. 0	*	63. 0
N : μ........	107. 8		106.48
M : ν........	95.41		

		° ′ ″
Angles plans de la face P......	E : M.....	127.30.40
	E : N.....	62.58
Angles plans de la face E......	P : M.....	102.34
	P : μ.....	46. 9

Son analyse conduit à la formule :

$$2(12WO^3, SiO^2), 5CaO, 3HO + 47Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$12WO^3$........	2784	81,07	81,18
$2SiO^2$.........	60	1,75	1,82
5CaO.........	140	4,08	3,84
11HO.........	99	2,88	2,81
39Aq.........	351	10,22	10,27
	3434	100,00	99,92

Mais je dois remarquer que je n'ai pas réussi à le reproduire à volonté, en sorte qu'il me reste des doutes sur sa véritable nature.

Tungstosilicate bialuminique.

Ce sel, préparé en faisant dissoudre l'alumine en gelée

dans l'acide tungstosilicique, est extrêmement soluble et ne cristallise que dans une dissolution sirupeuse. Ses cristaux sont gros, nets, non déliquescents, mais s'humectant facilement au contact de l'haleine.

Ils appartiennent au système du prisme oblique non symétrique et sont formés du prisme M, N, avec les troncatures verticales A et E, la base oblique P et les facettes α et $\mu^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 22). Ils sont très-souvent maclés parallèlement aux faces N (*fig.* 23). Dans ce cas, les faces N, P, α' et $\mu'^{\frac{1}{2}}$ sont presque exactement dans une même zone, de même que les faces N, $\mu^{\frac{1}{2}}$, α et P′, ce qui résulte de la presque égalité des angles plans de P et A et de A et α sur la face N. Les faces A, $\mu^{\frac{1}{2}}$ et E manquent souvent.

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M : A........	119.20	*	119.20
M : N........	75.12	*	75.12
M : E........	137.28		137.30
P : A........	121.20	*	121.20
P : α........	70.36	*	70.36
P : N........	107.40	*	107.40
P : M........	110. 0		110. 0
P : $\mu^{\frac{1}{2}}$........	49.40		50. 0
P : E........	88.47		»
M : α........	103.21		103.40
N : α........	121.10		120.50
N : $\mu^{\frac{1}{2}}$........	60.48		»
α : $\mu^{\frac{1}{2}}$........	119.38		119.20
E : $\mu^{\frac{1}{2}}$........	128. 8		128.10

plans de la face P......	N : A.....	133°.28′.
	N : M.....	66.20.30″
	N : E.....	28.44

Angles plans de la face N......	P : A.....	117° 6'
	P : α.....	53.55
	A : α.....	116.49

Sa composition correspond à la formule :

$$3(12WO^3, SiO^2), 2Al^2O^3, 6HO + 75Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.	
$36WO^3$.....	4176	81,91	83,55	»
$3SiO^2$.....	90	1,77		
$2Al^2O^3$....	103	2,02	1,95	»
30 HO......	270	5,30	4,93	5,51
51 Aq.......	459	9,00	9,53	9,14
	5098	100,00	99,96	
$39CO^2$......	858	16,83	16,73	

ACIDE SILICODÉCITUNGSTIQUE.

La préparation de cet acide présente de très-grandes difficultés, soit à cause de son instabilité, soit par la tendance de ses sels insolubles de mercure et d'argent à retenir de l'ammoniaque qu'on ne parvient presque jamais à enlever en totalité.

Le point de départ pour cette préparation est le silicodécitungstate d'ammoniaque, en cristaux prismatiques, obtenu par l'ébullition du tungstate acide d'ammoniaque avec la silice gélatineuse. On précipite sa dissolution par les azotates de mercure ou d'argent, et l'on décompose par l'acide chlorhydrique le sel insoluble ainsi obtenu, après l'avoir soumis à des lavages prolongés.

Une condition importante pour le succès de cette préparation est d'employer une dissolution froide de silicodécitungstate d'ammoniaque, et de laver le précipité à l'eau froide; autrement on risque de n'obtenir que l'acide silicotungstique. Il est aussi essentiel de décomposer le sel d'argent ou de mercure par l'acide chlorhydrique sans excès de ce dernier. Cet acide semble en effet faciliter la décompo-

sition de l'acide silicodécitungstique pendant sa concentration. Enfin il ne faut concentrer sa dissolution que par l'évaporation dans le vide à la température ordinaire.

Même en prenant les plus grandes précautions, dès que l'on opère sur une quantité un peu considérable de sel d'ammoniaque, une centaine de grammes par exemple, la préparation manque très-souvent. Si les lavages n'ont pas été excessivement prolongés, il reste un peu d'ammoniaque; dans ce cas la liqueur se trouble par la concentration lorsqu'elle arrive à l'état sirupeux, et se prend en une masse opaque par l'interposition d'un sel acide d'ammoniaque en poudre blanche, légère. Si l'on essaye de le séparer en filtrant la dissolution concentrée, ou elle passe trouble, ou elle filtre avec une extrême lenteur et finit par se décomposer en laissant séparer de la silice gélatineuse.

Je n'ai jamais réussi à obtenir un produit parfaitement pur en faisant la préparation par le sel de mercure. La précipitation par l'azotate d'argent réussit un peu mieux, mais il faut employer un grand excès de ce sel, et faire des lavages excessivement longs, pour lesquels il faut employer pendant longtemps de l'eau contenant un peu d'azotate d'argent, autrement la liqueur passe trouble et la filtration finit par devenir presque impossible.

Dans le petit nombre de cas où cette opération a bien réussi, l'acide silicotungstique m'a offert les propriétés suivantes.

Sa dissolution, concentrée dans le vide, devient sirupeuse, puis gommeuse, et se prend enfin en un verre parfaitement limpide, faiblement jaunâtre, qui continue à perdre de l'eau dans le vide sec pendant plusieurs semaines sans se troubler, sauf qu'il s'y détermine quelques fissures. Quand il a été parfaitement desséché dans le vide, il n'éprouve aucune perte de poids à 100 degrés et conserve sa transparence. Exposé au contact de l'air, il en absorbe promptement l'humidité et tombe en déliquescence; mais

auparavant il offre un curieux phénomène de décrépitation, en se réduisant en éclats qui sont projetés vivement, probablement par suite d'un gonflement résultant de la pénétration de l'humidité dans des fissures imperceptibles. Ce phénomène se manifeste encore dans un acide vitreux conservé depuis plus d'une année dans un flacon fermé, dès qu'on en expose un fragment au contact de l'air atmosphérique.

Quelquefois cet acide peut se dissoudre dans l'eau, puis être desséché de nouveau à diverses reprises sans se décomposer; j'en ai même vu supporter sans altération l'évaporation de sa dissolution à une température voisine de 100 degrés. Je ne saurais dire quelles circonstances influent sur sa stabilité, si ce n'est peut-être quelques traces d'acide en excès employé pour sa préparation, qui semblent faciliter sa décomposition. Dans tous les cas, lorsque cette décomposition a lieu, il se sépare de la silice gélatineuse et la dissolution filtrée donne, par concentration, des cristaux d'acide tungstosilicique.

La composition de l'acide vitreux, desséché dans le vide sec, ou à une température de 100 degrés, est représentée par la formule :

$$SiO^2, 10WO^3, 4HO + 3Aq.$$

		Calculé.	I.	II.	III.
$10WO^3$	1160	92,58	»	»	»
SiO^2	30	2,39	2,54	2,27	»
$7HO$	63	5,03	5,00	4,95	5,34
	1253	100			
$11CO^2$.......	242	19,31	19,36		

J'ai cherché à contrôler les rapports de composition existant entre cet acide et l'acide tungstosilicique, par la détermination de la quantité de silice qui se sépare lors de la transformation de l'acide silicodécitungstique en acide

tungstosilicique par l'ébullition et l'évaporation à sic à 100 degrés de sa dissolution.

10 grammes d'acide vitreux ont laissé par ce traitement 0,035 d'acide silicique. Les formules admises exigeraient 0,040; la différence ne paraîtra pas trop considérable si l'on tient compte de la difficulté de rendre la silice tout à fait insoluble dans un pareil milieu.

Sa dissolution ne trouble point les sels de baryte, de chaux, de magnésie, d'alumine, de plomb. Elle forme avec l'azotate d'argent un précipité d'un blanc jaunâtre, lourd, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide azotique; avec l'azotate mercureux, un précipité blanc, lourd, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide azotique.

Il se comporte avec l'alcool et avec l'éther comme l'acide silicotungstique ordinaire.

La difficulté de la préparation de cet acide, son instabilité, et probablement aussi l'extrême solubilité de ses sels, à l'exception de celui d'ammoniaque, ne m'ont permis d'obtenir aucun sel parfaitement défini et déterminé de l'acide silicodécitungstique. Dans tous les essais que j'ai tentés pour les préparer par l'action de sa dissolution sur les bases ou sur des carbonates, les dissolutions obtenues ont donné par la concentration d'abord quelques cristaux de silicotungstate, puis en plus grande quantité des tungstosilicates; il restait à la fin une eau mère visqueuse, qui quelquefois se prenait en une masse indistincte, quelquefois aussi donnait naissance à quelques cristaux qui ne pouvaient être confondus avec ceux des deux genres précédents, mais dont il était impossible de déterminer la forme avec exactitude. Leur analyse ne pouvait donner d'ailleurs que des résultats approximatifs, vu l'impossibilité de les séparer complétement de l'eau mère dans laquelle ils étaient . J'indiquerai cependant rapidement les résultats btenus et qui rendent probable l'existence de sels

…ux et à quatre équivalents de base, comme dans les …res précédents.

Silicodécitungstate d'ammoniaque.

J'ai fait connaître dans un Mémoire précédent (1) la forme cristalline et la composition de ce sel. J'en ai répété plusieurs fois la préparation et l'analyse et n'ai rien à changer aux résultats que j'avais obtenus antérieurement. Sa composition est donc bien représentée par la formule :

$$SiO^2, 10WO^3, 4AzH^4O + 8Aq.$$

Il ne paraît pas pouvoir exister de silicodécitungstate d'ammoniaque acide ; en effet, lorsqu'on chasse une partie de l'ammoniaque de ce sel par une ébullition prolongée, ou lorsqu'on ajoute un acide à sa dissolution et que l'on concentre la liqueur, il y a toujours séparation de quelques flocons de silice, après quoi l'on obtient le silicotungstate en masse blanche mamelonnée.

Ce sel peut facilement donner naissance à des sels doubles, mais on obtient rarement des composés bien définis et cristallisables. Ainsi sa dissolution dissout facilement à l'aide d'une douce chaleur le carbonate de chaux et l'alumine gélatineuse, sans qu'il y ait séparation de silice ; une partie de l'ammoniaque se dégage. Mais ces dissolutions deviennent gommeuses par la concentration, puis se prennent en verres parfaitement limpides et incolores. De pareils composés n'offrent pas un caractère assez défini pour que j'aie jugé utile d'en faire l'analyse.

Si l'on ajoute à la dissolution de ce sel du chlorure de potassium, pour peu que la liqueur soit chaude il ne s'y forme d'abord aucune cristallisation ; mais lorsqu'elle est complétement refroidie, elle se prend presque en masse par la formation d'un sel double en aiguilles radiées excessive-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIX, p. 79.

ment fines. On purifie ce sel en le faisant à deux ou reprises dessécher par pression entre des feuilles de pap à filtre, redissoudre dans l'eau chaude et cristalliser p refroidissement. Il est extrêmement soluble dans l'e chaude, fort peu dans l'eau froide, et prend après dessication l'aspect d'un feutre. Sa composition correspond à la formule :

$$2(SiO^2, 10WO^3), 4KO, 3AzH^4O, HO + 24Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$20WO^3$	2320	80,81	82,10
$2SiO^2$	60	2,09	
4KO	188	6,55	6,72
$3AzH^4O$	78	2,72	2,89
7HO	63	2,19	2,16
18Aq	162	5,64	5,35
	2871	100,00	99,22

On obtient au moyen du chlorure de sodium un sel analogue, mais plus soluble dans l'eau froide, ce qui rend sa purification plus difficile. Son analyse m'a donné des résultats qui ne s'accordent pas suffisamment avec une formule simple pour que je les considère comme exacts.

Si l'on verse un peu de chlorure de baryum dans une dissolution chaude de silicodécitungstate d'ammoniaque, il se forme un précipité qui disparaît par l'agitation. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose un sel double en petits cristaux octaédriques très-éclatants exactement semblables à ceux du silicotungstate sodicobarytique. Malgré l'apparente pureté de ce sel, je n'ai pu obtenir de son analyse des résultats satisfaisants ; dans chaque préparation on trouve une composition un peu différente, et il semble qu'il y ait passage d'un genre à un autre, car quelques analyses s'accorderaient passablement avec la formule d'un silicodécitungstate double, tandis que d'autres satisfont mieux à l'hypothèse d'un silicotungstate.

Silicodécitungstates de potasse.

Ayant ajouté à une dissolution d'acide silicodécitungstique du carbonate de potasse en proportion telle, qu'il devait se former un sel à quatre équivalents de base, et ayant soumis la liqueur à la concentration par une très-douce chaleur, j'ai obtenu d'abord des dépôts cristallins en croûtes adhérentes à la capsule, exactement semblables à ceux que forme le silicotungstate quadripotassique. Vers la fin, il s'est produit une cristallisation bien définie en cristaux prismatiques aciculaires, et en dernier lieu il s'est déposé un sel lamellaire mamelonné.

Sel mamelonné.—Formé de lames rhomboïdales indéterminables groupées en mamelons, il paraît offrir la composition d'un silicodécitungstate quadripotassique :

$$SiO^2, 10WO^3, 4KO + 17Aq.$$

Je n'indique toutefois cette formule qu'avec réserve, n'ayant pas fait un dosage direct de la potasse, dont la proportion est seulement déterminée approximativement par la perte d'acide carbonique résultant de la calcination de ce sel avec le carbonate de soude.

		Calculé.	I.	II.
$10WO^3$	1160	75,77	»	»
SiO^2	30	1,96	»	»
4KO	188	12,28	»	»
5HO	45	2,94	2,91	2,90
12Aq	108	7,05	6,91	7,20
	1531	100,00		
$7CO^2$	154	10,06	10,36	9,90

Sel aciculaire.—Bien que ses cristaux soient très-déliés, ils peuvent cependant être déterminés assez exactement. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit, et sont principalement formés du prisme rhomboïdal MM, tronqué par les faces du prisme rectangulaire AE. Ils sont

terminés par un pointement à six faces, provenant de l'octaèdre *m*, tronqué sur ses arêtes antérieures et postérieures par les faces *a* (*fig.* 24).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M	96.50		97.00
E : M	131.35		131.30
E : A	90.00		90.00
A : *a*	114.55	*	114.55
a ∧ *a*	130.10		130.00
E : *m*	110.30	*	110.30
E : *a*	90.00		90.00
m — *m*	139.00		139.00
A : *m*	113.14		113.00
m ⌣ *m*	133.31		»
M : *m*	121.51		121.36
m ∧ *m*	116.19		»
M : *a*	108.22		108.36

Bien que la netteté de ces cristaux semblât promettre une composition parfaitement définie, leur analyse ne peut s'accorder exactement avec la formule d'un silicodécitungstate pur. La formule qui représenterait rigoureusement les résultats de l'analyse serait :

$$SiO^2,\ 11WO^3,\ 4KO + Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$11WO^3$	1276	78,77	80,61
SiO^2	30	1,85	
4KO	188	11,60	11,64
6HO	54	3,33	3,47
8Aq	72	4,45	4,05
	1620	100,00	99,77
$8\ CO^2$	176	10,86	10,85

Peut-être ce composé est-il réellement un sel double, résultant de la combinaison du silicodécitungstate avec le silicotungstate ordinaire.

Si l'on ajoute à la dissolution de l'acide silicodécitungstique une quantité de carbonate de potasse suffisante seulement pour former un sel à deux équivalents de base, on obtient d'abord par des concentrations successives un mélange de cristaux de silicotungstate bipotassique hexagonal et de tungstosilicate sous les deux formes propres à ce sel. A la fin, il se forme dans l'eau mère d'abondants mamelons composés de cristaux lamellaires un peu mous, qui paraissent formés d'un silicodécitungstate bipotassique :

$$SiO^2, 10WO^3, 2KO, 2HO + 8Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$10WO^3$	1160 }	86,61	»
SiO^2	30 }		
2 KO........	94	6,84	»
3 HO........	27	1,97	2,14
7 Aq.........	63	4,58	4,12
	1374	100,00	
$9CO^2$.......	198	14,41	14,07

J'ai obtenu aussi quelquefois dans la même préparation des cristaux très-éclatants, un peu jaunâtres, appartenant au système du prisme oblique non symétrique (*fig.* 25).

	Calculé.		Observé.
M : N.......	65°.40′	*	65°.40′
P : M.......	118.00	*	118.00
P : μ.......	87.43		86.00
P : $\mu^{\frac{1}{2}}$......	58.34		58.00
P : N.......	97.30	*	97.30
P : α^2.......	94.45		94.00
M : α^2.......	123.30	*	123.30
N : α^2	112.00	*	112.00
N : μ.......	57.15		»
α^2 : μ..... .	125.15		124.50
N : $\mu^{\frac{1}{2}}$... ..	58.15		59 00

De même que pour les cristaux aciculaires du sel quadripotassique, leur analyse semblerait indiquer ou un mélange ou un sel double correspondant à la formule :

$$SiO^2, 11WO^3, 2KO, 2HO + 10Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$11WO^3$	1276	84,62	86,67
SiO^2	30	1,99	
2KO	94	6,23	5.94
4HO	36	2,39	2,46
8Aq	72	4,77	4,87
	1508	100,00	99,94
$10CO^2$	220	14,59	14,65

Je n'ai réussi à obtenir aucun sel de soude défini. Par l'addition soit de deux, soit de quatre équivalents de carbonate de soude à la dissolution de l'acide silicodécitungstique, on obtient une dissolution qui devient de plus en plus visqueuse par la concentration et finit par se prendre en une masse de consistance mielleuse et cristalline, mais d'où il est impossible d'extraire un sel cristallisé offrant quelque garantie de pureté.

Il en est de même quand on dissout par l'acide silicodécitungstique les carbonates de chaux ou de baryte.

Silicodécitungstate quadribarytique.

Si l'on verse de l'acide silicodécitungstique dans une dissolution de chlorure de baryum en excès, il se forme un précipité qui se rassemble bientôt en une masse glutineuse, insoluble dans l'eau. Exposée à l'air, elle devient dure, vitreuse et transparente, mais se ramollit au contact de l'eau.

Ce produit ne renferme qu'une trace d'ammoniaque, probablement à l'état de sel ammoniac mélangé. Sa composition, lorsqu'il a été pulvérisé et séché à l'air, correspond très-approximativement à la formule d'un silicodécitungs-

tate quadribarytique :

$$SiO^2, 10WO^3, 4BaO + 22Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$10WO^3$	1160	70,25	70,32	»
SiO^2	30			
4 BaO........	306	18,06	17,70	18,74
7 HO	63	3,72	3,82	11,75
15 Aq	135	7,97	7,89	
	1694	100,00		

Mais l'état glutineux de ce sel s'oppose à tout lavage, en sorte qu'il retient un peu de chlorure de baryum et de sel ammoniac ; aussi n'obtient-on qu'un produit impur, lorsqu'on essaye de le décomposer exactement par l'acide sulfurique pour en retirer l'acide silicodécitungstique.

Silicodécitungstate quadriargentique.

Préparé en précipitant une dissolution du sel d'ammoniaque par l'azotate d'argent en excès, et lavant avec soin le précipité, ce sel forme une poudre légère, d'un blanc un peu jaunâtre, devenant jaune pâle par la dessiccation à 100 degrés. Il ne paraît pas sensiblement soluble dans l'eau froide, mais quand on le lave sur un filtre avec de l'eau pure, l'eau de lavage est toujours opaline ; elle s'éclaircit par l'ébullition.

Sa composition, après dessiccation à 100 degrés, est exprimée par la formule :

$$SiO^2, 10WO^3, 4AgO + 3Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$10WO^3$	1160	69,01	69,12	»
SiO^2	30	1,78	1,76	»
4 AgO........	464	27,60	27,30	28,55
3 HO.........	27	1,61	1,80	1,64
	1681	100,00	99,98	

Lorsqu'on le chauffe, il perd son eau à une température

inférieure au rouge, et prend une couleur noir-violacé; puis, en chauffant jusqu'au rouge, il passe d'abord au gris violacé, et redevient d'un jaune pur, sans qu'il y ait de changement de poids appréciable. Mais si l'on chauffe au rouge vif, il reprend une couleur grise et subit une perte de poids due à la décomposition d'une partie de l'oxyde d'argent.

En terminant ce Mémoire, je dois exposer les raisons pour lesquelles il m'est impossible d'adhérer à la nouvelle théorie proposée par M. Persoz (1), relativement à la constitution de l'acide tungstique.

Ce savant présente, contre le système de formules généralement adopté pour les tungstates, deux objections principales. L'une est tirée de ce que les rapports entre l'oxygène de la base et celui de l'acide sont très-variés dans ces sels, souvent très-compliqués, et par suite en désaccord suivant lui avec la loi des proportions définies. La seconde repose sur cette observation, que l'étude générale des propriétés et de la constitution de ces sels établit une analogie évidente entre l'acide tungstique et les acides polybasiques.

Sur le premier point, on ne peut répondre qu'une chose, c'est que c'est un fait établi par l'expérience, et qu'aucune hypothèse relative à la constitution de l'acide tungstique ne le fera disparaître, mais que toutes celles qu'on pourra

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 93. M. Persoz m'attribue dans son Mémoire (p. 95) une opinion tout à fait opposée à celle que j'avais développée. Suivant lui, en effet, j'admettrais l'existence de trois modifications de l'acide tungstique, formant les tungstates, les paratungstates et les métatungstates. Il est vrai que j'ai, peut-être à tort, conservé la dénomination de paratungstates appliquée à certains sels. Mais je croyais avoir suffisamment indiqué que je ne voyais aucune raison suffisante pour supposer dans ces sels une modification de l'acide tungstique différente de celle qui entre dans les tungstates ordinaires, et que je n'employais cette dénomination que par abréviation, pour désigner un groupe particulier de tungstates acides caractérisés par la plus grande facilité avec laquelle ils se forment, et pour lesquels le rapport compliqué indiqué par l'analyse entre la base et l'acide ne permet pas de suivre les règles ordinaires de la nomenclature des sels acides.

imaginer l'expliqueront de la même manière, c'est-à-dire en admettant que la plupart de ces sels à composition complexe sont des sels doubles. Ainsi j'avais supposé (1) qu'ils étaient composés de bitungstates et de tritungstates ; M. Persoz admet qu'ils résultent de la combinaison des tungstates avec les métatungstates. Le principe de ces deux explications est le même ; toutefois celle de M. Persoz me paraît en désaccord avec les propriétés de ces sels, car rien ne semble pouvoir y faire supposer l'existence de l'acide métatungstique, c'est-à-dire de la modification soluble de l'acide tungstique.

Quant à la seconde objection, je suis tout disposé à l'admettre et à considérer l'acide tungstique comme polybasique ; seulement, en présence de la grande variété de ses sels, je ne saurais indiquer de combien d'équivalents sa molécule est composée ; peut-être qu'une étude des combinaisons éthérées de cet acide jetterait quelque jour sur cette question. Mais en tout cas, c'est une question à part, indépendante de la formule de l'acide tungstique. Ne nous occupons donc que de celle-ci.

L'acide tungstique forme des sels de compositions très-variées : dans beaucoup d'entre eux on observe un rapport très-simple entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, tandis que d'autres présentent des rapports plus ou moins compliqués. Il est clair que c'est parmi les premiers que nous devons trouver le rapport normal qui caractérisera les tungstates neutres, et qui nous servira de base pour établir la formule de l'acide tungstique. Or il y a un groupe de ces sels qui est remarquable comme présentant le rapport le plus simple de tous, celui de 1 : 3, et comme renfermant la plus grande partie des tungstates les mieux définis. Il comprend en effet tous les tungstates naturels bien cristallisés (wolfram, chaux tungstatée et plomb tungstaté)

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 889.

et tous les tungstates cristallisés obtenus par la voie sèche depuis quelques années par MM. Geuther et Forsberg (1), Debray (2), Schultze (3). C'est d'ailleurs à ce degré de composition qu'on arrive toujours, et de la manière la plus rigoureuse, par la fusion de l'acide tungstique avec les carbonates alcalins. Tous les chimistes jusqu'ici avaient jugé ces raisons suffisantes pour voir dans ce groupe le type normal des tungstates, et avaient adopté en conséquence la formule WO^3 pour l'acide tungstique.

M. Persoz, sans mentionner ce groupe si important, préfère prendre pour type le métatungstate d'ammoniaque, bien qu'on ne puisse le considérer que comme un sel anormal, puisqu'il ne se produit que lorsque les autres tungstates d'ammoniaque sont décomposés par la chaleur ou par les acides, et bien qu'il renferme une modification toute particulière et soluble de l'acide tungstique.

Mais ce n'est pas tout; non-seulement le groupe des tungstates considérés jusqu'ici comme normaux est le plus nombreux, mais les sels qui le composent ont été préparés ou analysés par tous les chimistes qui se sont occupés de l'étude des tungstates, et jamais aucun doute ne s'est élevé sur leur composition. En est-il de même du métatungstate d'ammoniaque? Loin de là.

Ce sel, découvert par M. Margueritte, a été préparé depuis, étudié et analysé par un grand nombre de chimistes. Tous l'ont obtenu par les mêmes procédés et l'ont décrit dans des termes si analogues, qu'il paraît impossible de supposer qu'ils aient eu entre les mains des produits différents; et cependant, bien que l'analyse de ce sel ne semble devoir offrir aucune difficulté, la plupart d'entre eux lui ont assigné des compositions différentes.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXX, p. 270.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 287.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVI, p. 56.

Ainsi le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide serait :

D'après MM.	Margueritte...........	1 : 9
	Laurent.	1 : 10,8
	Lotz.	1 : 12
	Riche...............	1 : 18
	Scheibler.	1 : 12
	Persoz...............	1 : 10

Je me suis borné à dire dans mon premier Mémoire que les analyses que j'avais faites de ce sel confirmaient exactement la formule que lui avait attribuée M. Scheibler, et je ne les ai point rapportées, croyant qu'il ne pouvait plus y avoir de doute sur la constitution des métatungstates, après le travail si étendu publié par ce chimiste sur ce genre de sels. On les trouvera à la suite de cette discussion.

A mes yeux, les nombreuses analyses parfaitement concordantes de MM. Lotz et Scheibler et les miennes sur le métatungstate d'ammoniaque, confirmées par celles d'un grand nombre d'autres métatungstates parfaitement cristallisés, ne laissent aucun doute sur le rapport fondamental de 1 : 12 entre l'oxygène de la base et celui de l'acide dans ces sels. Mais en tout cas ce ne serait pas sur une composition aussi controversée qu'il conviendrait de se baser pour établir la constitution des tungstates.

M. Persoz trouve une confirmation de sa formule de l'acide tungstique dans un autre tungstate acide d'ammoniaque, dans lequel le rapport entre l'oxygène de la base et celui de l'acide serait de 1 : 5. Comme il n'indique point le procédé par lequel il l'a préparé, et ne donne aucun détail sur sa forme et ses propriétés, il m'est impossible de le comparer à aucun des nombreux tungstates connus. Je remarque seulement que la composition qu'il lui attribue s'éloigne peu de celle du sesquitungstate d'ammoniaque, sel d'une préparation très-difficile, que l'on n'obtient que

par l'évaporation, sous une cloche contenant de la chaux vive, d'une dissolution d'acide tungstique dans un excès d'ammoniaque concentrée, et qui est si peu stable, qu'il perd continuellement son ammoniaque par la simple exposition à l'air.

Enfin M. Persoz cite encore à l'appui de sa nouvelle formule la composition du tungstate acide de soude (paratungstate), et trouve une confirmation du rapport 2 : 15, qu'il admet pour ce sel entre l'oxygène de la base et celui de l'acide, dans les analyses mêmes de M. Scheibler, qui avaient cependant conduit ce chimiste à adopter le rapport de 1 : 7. Mais le procédé par lequel il traite ces analyses (1) pour en déduire ce résultat ne me paraît pas de nature à en donner un exact. Il choisit en effet, pour en prendre la moyenne, parmi les cinq analyses de ce sel, les deux plus écartées de la moyenne générale, celles par conséquent qui sont, selon toute probabilité, les plus inexactes. En réponse à cet argument, je ne puis que reproduire les résultats obtenus jusqu'ici par les divers chimistes qui ont étudié la composition de ce sel, en prenant la moyenne de toutes leurs analyses.

Le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide est :

D'après les analyses d'Anthon.......	1 : 7,04
D'après la formule de Laurent......	1 : 7,20
D'après les analyses de M. Scheibler..	1 : 7,18
D'après mes analyses.............	1 : 7,27

Je puis ajouter maintenant une nouvelle autorité à celle des chimistes dont les noms précèdent, celle de M. Persoz lui-même, car les proportions de soude et d'acide tungstique

(1) Je dois faire observer que M. Persoz est dans l'erreur lorsqu'il attribue à M. Scheibler les deux analyses sur lesquelles il base son calcul; je dois reconnaître qu'elles m'appartiennent, et que celles du chimiste allemand, beaucoup plus concordantes entre elles que les miennes, n'auraient pu justifier la conclusion de M. Persoz, même en leur appliquant sa méthode de calcul.

qu'il indique comme résultant de ses analyses donnent le rapport de 1 : 7,28.

Il me semble difficile, en présence de ces résultats, de soutenir que la composition de ce sel confirme le rapport 1 : 7,5 plutôt que celui de 1 : 7,2 que j'ai admis, et je crois pouvoir conclure en terminant, que les rapports de 1 : 3 pour les tungstates et de 1 : 12 pour les métatungstates sont ceux qui caractérisent le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide dans les sels normaux de ces deux acides, et que, par conséquent, la formule WO^3 est bien celle qui offre la plus grande probabilité (1).

Je ferai suivre cette discussion de quelques détails sur le métatungstate d'ammoniaque et sur quelques sels qui en dérivent.

Lorsque j'ai publié mon premier Mémoire sur les tungstates, j'avais préparé le métatungstate d'ammoniaque soit par l'ébullition prolongée du tungstate acide d'ammoniaque, soit par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique sur ce sel. Je l'ai préparé depuis également en suivant la méthode indiquée d'abord par M. Scheibler et adoptée aussi par M. Persoz, c'est-à-dire en maintenant le tungstate acide d'ammoniaque à une température de 250 degrés, aussi longtemps qu'il dégage de l'ammoniaque, puis dissolvant le résidu dans l'eau et faisant cristalliser. J'ai même refait toute la préparation de ce sel en suivant toutes les prescriptions que M. Persoz a indiquées dans son Mémoire, bien qu'elles me paraissent compliquer singulièrement la

(1) A toutes les preuves indiquées par M. Marignac pour établir que la formule de l'acide tungstique doit être écrite WO^3, il faut en ajouter une autre qu'il a omise : c'est que la chaleur spécifique trouvée pour le tungstène (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, et 3e série, t. LXIII, p. 23) exige que cette formule soit WO^3 ou un de ses multiples.
(V. R.)

préparation du tungstate acide d'ammoniaque sans nécessité (1). Toutes ces méthodes m'ont donné un produit identique, très-soluble dans l'eau, cristallisant en magnifiques cristaux octaédriques à base carrée, dont les angles se confondent presque avec ceux d'un octaèdre régulier, parfaitement limpides et parfois incolores, bien que le plus souvent ils offrent une teinte un peu jaunâtre. Au reste, les descriptions de ce sel par tous les chimistes qui l'ont préparé sont identiques.

Son analyse m'a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Eau chassée à 100 degrés........	10,80	10,88	10,85	10,95	10,90	10,85
Perte subséquente par calcination.......	5,85	5,68	5,85	5,80	5,75	6,00
Ammoniaque (AzH^4O)	4,47	»	4,63	4,58	4,65	4,61
Acide tungstique....	83,35	83,44	83,30	83,25	83,35	83,15

Les trois dernières analyses ont été faites sur des cristaux obtenus dans diverses préparations, mais toujours par l'action d'une chaleur de 250 degrés sur le tungstate acide d'ammoniaque.

On voit que ces résultats confirment entièrement la formule de M. Scheibler :

$$4WO^3, AzH^4O + 8Aq.$$

(1) Je dois encore mentionner ici un point sur lequel mes expériences sont complétement en désaccord avec celles de M. Persoz. Suivant lui, le tungstate acide d'ammoniaque obtenu dans cette préparation renfermerait toujours après dessiccation :

Acide tungstique.....	88,14
Ammoniaque........	11,85

Pour moi, je n'ai jamais obtenu en suivant ses indications que le paratungstate ordinaire d'ammoniaque, lequel renferme, après dessiccation à 100 degrés :

Acide tungstique......	89,47
Ammoniaque.........	8,27
Eau................	2,26

$4WO^3$........	464	82,56
AzH^4O.......	26	4,63
8Aq.	72	12,81
	562	100,00

La quantité d'eau chassée à 100 degrés correspond presque à 7 équivalents (11,21).

Il est curieux que tous les chimistes qui ont analysé ce sel, bien qu'ils lui attribuent des formules assez différentes, s'accordent sur le dosage de l'acide tungstique, ainsi :

M. Margueritte indique............	82,42
M. Riche trouve en moyenne........	82,65
M. Persoz......................	82,54

En sorte que le dosage de l'ammoniaque est le seul point sur lequel diffèrent la plupart des analyses, et pour lequel il n'y a d'accord qu'entre celles de M. Lotz, de M. Scheibler et les miennes, qui donnent toutes exactement les mêmes nombres.

On remarquera, dans toutes mes analyses, un petit excès d'acide tungstique, qui, sans modifier d'une manière appréciable le rapport entre l'acide et l'ammoniaque, peut jeter quelques doutes sur la proportion d'eau. Le même fait s'est produit dans les analyses de Lotz, aussi ce chimiste avait-il adopté la formule

$$4WO^3, AzH^4O + 7\frac{1}{2}Aq$$

qui correspondrait à 83,23 pour 100 d'acide tungstique et 4,66 d'ammoniaque.

Outre le peu de probabilité d'une pareille proportion d'eau, je crois la formule de M. Scheibler préférable pour les raisons suivantes. Le métatungstate de potasse, parfaitement isomorphe avec celui d'ammoniaque, m'a toujours présenté exactement huit équivalents d'eau. La présence d'un petit excès d'acide tungstique s'explique d'ailleurs facilement, car le métatungstate d'ammoniaque en dissout une

quantité très-notable, comme nous le verrons tout à l'heure, et bien qu'il s'en sépare une partie chaque fois qu'on redissout le sel et qu'on le fait cristalliser, il n'est point surprenant qu'il en demeure souvent un léger excès.

Le métatungstate d'ammoniaque peut cristalliser sous une autre forme, et avec une moindre proportion d'eau, lorsqu'on ajoute de l'alcool à sa dissolution chaude et qu'on laisse cristalliser par refroidissement.

Il se présente alors en lames rhomboïdales minces, provenant d'un prisme rhomboïdal oblique MM, largement basé et présentant sur les angles latéraux les facettes *e* (à peu près comme dans la *fig.* 6).

	Calculé.		Observé.
	° ′		° ′
M — M	102. 4	*	102. 4
P : M	94. 0	*	94. 0
P : *e*	141.35	*	141.35
M : *e*	116.42		116.39
M : *e′*	109.38		109.20
P : (MM)	95. 9		»

Angle plan de la base .... 101°.50′.

Ce sel perd 8 pour 100 d'eau par dessiccation à 100 degrés, et laisse 86 pour 100 d'acide tungstique par calcination; il est neutre comme le métatungstate octaédrique. Sa formule est

$$4WO^3, AzH^4O + 6Aq.$$

		Calculé.	Trouvé.
$4WO^3$	464	85,29	86
AzH^4O	26	4,78	6 (AzH⁴O + HO)
HO	9	1,66	
5Aq.	45	8,27	8
	544	100,00	

La dissolution du métatungstate d'ammoniaque n'est point précipitée à froid par l'acide chlorhydrique, à moins que celui-ci ne soit concentré et en grand excès, auquel cas

il précipite un mélange de sel ammoniac et de métatungstate acide. Par une ébullition prolongée, la dissolution se décompose et laisse séparer de l'acide tungstique jaune, ramené à sa modification insoluble. Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée la dissolution mêlée d'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux d'un métatungstate acide d'ammoniaque.

Ces cristaux, parfaitement incolores et limpides, appartiennent probablement au système du prisme oblique non symétrique, mais ils s'effleurissent trop rapidement à l'air pour qu'il m'ait été possible d'en déterminer la forme, même approximativement. Ce seraient des prismes dont les trois faces forment entre elles des angles de 118 à 122 degrés, et présentant souvent des facettes sur les arêtes aiguës.

Leur analyse conduit à la formule

$$16WO^3, 3AzH^4O, HO + 16Aq.$$

		Calculé.	I.	II.
$16WO^3$......	1856	88,93	88,93	88,80
$3AzH^4O$.....	78	3,74	3,82	5,53
$4HO$........	36	1,72	1,85	
$13Aq$.......	117	5,61	5,40	5,67
	2087	100,00		

Leur dissolution se comporte exactement comme celle du métatungstate octaédrique, sauf en ce qu'elle est acide. J'ai déterminé, au moyen d'une dissolution d'ammoniaque titrée, la quantité de cet alcali nécessaire pour rétablir la neutralité dans ce sel, et j'ai trouvé dans deux essais 1,04 et 1,31 pour 100; la formule exige 1,25.

Ce sel acide se décompose lorsqu'on essaye de le faire cristalliser dans l'eau pure. Les premières cristallisations que l'on obtient n'offrent que des cristaux octaédriques du métatungstate ordinaire. Toutefois ces cristaux, bien que parfaitement transparents et ne différant en rien pour leur

forme des cristaux ordinaires, sont remarquables par l'extrême rapidité avec laquelle ils s'effleurissent au contact de l'air. Leur analyse montre que malgré leur transparence et la conservation de leur forme cristalline, ils renferment une quantité très-notable d'acide tungstique en excès. Voici en effet les résultats de l'analyse de deux produits pareils, comparés à la composition normale du métatungstate neutre :

		Calculé.	I.	II.
$4WO^3$........	464	82,56	83,87	83,00
AzH^4O.......	26	4,63	3,93	4,05
HO..........	9	1,60	1,67	1,55
7Aq.........	63	11,21	10,53	11,40
	562	100,00		

Leur dissolution est acide et exige de 0,55 à 0,65 pour 100 d'ammoniaque pour être neutralisée.

Après que ces cristaux se sont déposés, à mesure que la dissolution se concentre, même à la température ordinaire, elle se trouble et finit par reproduire des cristaux du métatungstate acide, mais tout pénétrés d'un dépôt pulvérulent insoluble d'acide tungstique.

SECOND MÉMOIRE SUR LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR;

Par M. Athanase DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

SECONDE PARTIE (*).

CORPS CHANGEANT D'ÉTAT.

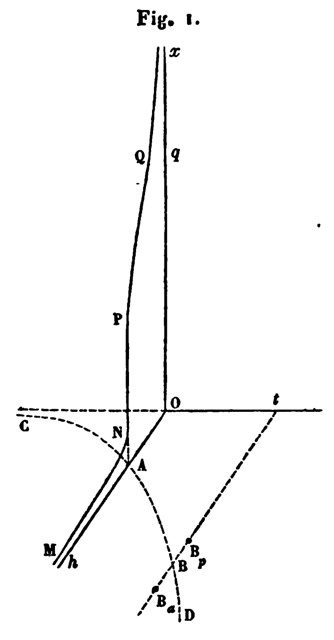
47. Avant d'appliquer les deux principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur à l'étude des chan-

(*) *Voir* la première Partie, t. II, p. 185.

gements d'état physiques et chimiques, il est bon de préciser le sens de ces mots; je prends pour exemple le passage de l'état liquide à l'état gazeux, mais les réflexions relatives à ce cas s'appliquent à tous les autres avec quelques modifications très-faciles à apercevoir. Une représentation graphique peut servir à mieux fixer les idées :

Soient *ot*, *oh*, *ox* (*fig.* 1) trois axes rectangulaires;

Fig. 1.



puisqu'il existe une relation (30) entre *t*, *h*, *x*, on peut représenter par une surface ce qui a rapport à ces trois variables. Faisons d'abord $t = 0$ et soit OA la tension maximum; pour des valeurs plus grandes de la force élastique, la substance est liquide et son volume varie peu; la surface coupe le plan des *hx* suivant une courbe MN qui ne diffère pas beaucoup d'une droite parallèle à *oh*. Mais quand la tension devient OA, cette courbe se relève en NP avec une rapidité si grande, que pour une diminution de *h*

de quantités négligeables ; soient $x_1 h_1 t_1$ les valeurs primitives des variables, t_1 désignant pour chaque machine la plus basse des températures entre lesquelles elle fonctionne.

1° Dilatons sans changement d'état, portons à la température t_2 et désignons par h_2 et x_2 la tension et le volume. Un travail

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76}$$

sera produit ; mais il faudra fournir au moyen des machines accessoires :

La chaleur équivalente ;

La chaleur $\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{C}dt$ nécessaire pour élever la température ;

La chaleur $\int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dx}dx + \frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dt}dt\right]$ convertie en travail interne.

La perte finale aura donc pour expression

$$(91)\quad \left\{\begin{array}{l} -\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76}+\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{E}\alpha(t-t_1)\mathrm{C}dt}{1+\alpha t}+\int_{t_1}^{t_2}\frac{\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76} \\ +\int_{t_1}^{t_2}\frac{\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\left[\frac{d\varphi(xt)}{dx}dx+\frac{d\varphi(xt)}{dt}dt\right]. \end{array}\right.$$

La chaleur $\mathrm{C}'_a dt$ à fournir pour élever la température de dt dans les circonstances actuelles se compose :

De la chaleur $\mathrm{C}dt$, qui sert exclusivement à élever la température ;

De la chaleur $\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76\mathrm{E}}$ transformée en travail externe ;

Et de la chaleur $\frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dx}dx + \frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dt}dt$ transformée en travail interne.

De sorte qu'on a

$$(92)\quad \mathrm{C}'_a dt = \mathrm{C}dt + \frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76\mathrm{E}} + \frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dx}dx + \frac{d\varphi(xt)}{\mathrm{E}dt}dt ;$$

n peut donc abréger l'expression (91) qui équivaut à

$$(93)\qquad -\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0,76}+\int_{t_1}^{t_2}\frac{\mathrm{E}\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\mathrm{C}'_a\,dt.$$

Le réservoir à t_1 fournit la chaleur transportée mécaniquement, il perd

$$(94)\qquad \int_{t_1}^{t_2}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\mathrm{E}\mathrm{C}'_a\,dt.$$

2° Donnons au corps la quantité de chaleur L_2 pour en changer l'état à température et sous pression sensiblement constantes; c'est ce que les physiciens appellent improprement *chaleur latente*. Le travail produit a pour expression

$$\frac{\mathrm{P}h_2(v_2-x_2)}{0,76},$$

v_2 désignant le nouveau volume; mais les machines accessoires employées à produire L_2 calories font perdre un travail

$$\frac{\mathrm{E}\alpha(t_2-t_1)}{1+\alpha t_2}\mathrm{L}_2,$$

dont il faut retrancher le travail précédent; il reste

$$(95)\qquad \frac{\mathrm{E}\alpha(t_2-t_1)}{1+\alpha t_2}\mathrm{L}_2-\frac{\mathrm{P}h_2(v_2-x_2)}{0,76}.$$

Le réservoir à t_1 fournit

$$(96)\qquad \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}\mathrm{L}_2.$$

3° Faisons passer le corps à la température t_1 sans changement d'état; le travail produit est

$$\int_{t_1}^{t_1}\frac{\mathrm{P}h\,dv}{0,76};$$

mais il faut fournir :

La chaleur équivalente moins celle qui résulte de l'abaissement de température,

Et la quantité de chaleur $\int_{t_2}^{t_1}\left[\frac{d\varphi(vt)}{\mathrm{E}dv}dv+\frac{d\varphi(vt)}{\mathrm{E}dt}dt\right]$ qui se transforme en travail interne.

La perte de travail est finalement

$$(97)\quad \begin{cases} -\int_{t_2}^{t_1}\frac{\mathrm{P}h\,dv}{0,76}+\int_{t_2}^{t_1}\frac{\mathrm{E}\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\mathrm{C}\,dt+\int_{t_2}^{t_1}\frac{\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\frac{\mathrm{P}h\,dv}{0,76}\\ +\int_{t_2}^{t_1}\frac{\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\left[\frac{d\varphi(vt)}{dv}dv+\frac{d\varphi(vt)}{dt}dt\right]\end{cases}$$

ou, en remarquant que l'on a pour C'_p une expression

$$(98)\qquad \mathrm{C}'_p=\mathrm{C}+\frac{\mathrm{P}h}{0,76\mathrm{E}}\frac{dv}{dt}+\frac{d\varphi(vt)}{\mathrm{E}dv}\frac{dv}{dt}+\frac{d\varphi(vt)}{\mathrm{E}dt}$$

tout à fait analogue à celle (92) de C'_a,

$$(99)\qquad \int_{t_2}^{t_1}\frac{\mathrm{P}h\,dv}{0,76}+\int_{t_2}^{t_1}\frac{\mathrm{E}\alpha(t-t_1)}{1+\alpha t}\mathrm{C}'_p\,dt.$$

Le réservoir à t_1 fournit la chaleur transportée mécaniquement

$$(100)\qquad \int_{t_2}^{t_1}\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}\mathrm{C}'_p\,dt.$$

4° Comprimons pour changer l'état, en maintenant le corps sensiblement à la température t_1 à l'aide du réservoir indéfini de chaleur à t_1; la variation de tension est négligeable, et la dépense de travail a pour valeur

$$(101)\qquad \frac{\mathrm{P}h_1(v_1-x_1)}{0,76}.$$

Le réservoir à t_1 reçoit

$$(102)\qquad \mathrm{L}_1.$$

50. *Conclusion.* — La période étant complète, la somme

algébrique des pertes de travail doit être nulle d'après le principe de l'égalité de rendement, ainsi que la somme des pertes de chaleur du réservoir à t_1 d'après le principe de l'équivalence. Cela fournit deux équations dont la première doit être divisée par l'équivalent mécanique de la chaleur pour qu'on puisse la combiner avec la seconde; j'écris le quotient de celle-ci par $1+\alpha t_1$ et la somme des deux en séparant les termes qui contiennent t_1 de ceux qui contiennent t_2, ce qui exige qu'on remplace $\int_{t_1}^{t_2}$ par $\int_0^{t_2} - \int_0^{t_1}$:

$$\int_0^{t_2} \frac{C'_a - C'_p}{1+\alpha t} dt + \frac{L_2}{1+\alpha t_2} = \int_0^{t_1} \frac{C'_a - C'_p}{1+\alpha t} dt + \frac{L_1}{1+\alpha t_1};$$

$$\int_0^{t_2} (C'_a - C'_p)\, dt - \frac{P}{0,76\,E}\int_0^{t_2} (v - x)\, dh + L_2$$
$$= \int_0^{t_1} (C'_a - C'\ )\, dt - \frac{P}{0,76\,E}\int_0^{t_1} (v - x)\, dh + L_1.$$

Dans la dernière inégalité une simplification provient de l'intégration par parties du terme $\int_{t_1}^{t_2} \frac{P h\, d(v-x)}{0,76 E}$. Les seconds membres étant indépendants de t_2, il en est de même des premiers, qui ne varient pas quand cette quantité change; on a donc, en renfermant les constantes dans les intégrales et en supprimant les accents désormais inutiles, les relations générales

$$(103) \qquad \int \frac{C'_a - C'_p}{1+\alpha t} dt + \frac{L}{1+\alpha t} = 0,$$

$$(104) \qquad \int (C'_a - C'_p)\, dt - \int \frac{P(v-x)dh}{0,76 E} + L = 0.$$

La différentielle de (103) est

$$(105) \qquad C'_p = C'_a + L' - \frac{\alpha L}{1+\alpha t}.$$

Si de (105) on retranche la différentielle de (104), on obtient une formule très-importante à cause des conséquences nombreuses et remarquables qu'on peut en tirer :

$$(106)\qquad \frac{P(v-x)h'}{0,76} = \frac{E\alpha L}{1+\alpha t}.$$

Il est très-utile de chercher en fonction de la température, pour le cas où le second état est l'état gazeux, la valeur de la tension maximum et celle de la chaleur totale λ, c'est-à-dire de la quantité de chaleur nécessaire pour porter le liquide de 0 à t degré à saturation, et le vaporiser ensuite avec travail complet. Dans (104) mettons la valeur (98) de C'_p, celle (81) de $\frac{P(v_0+c_0v_0)}{E}$ et remplaçons $L + \int_0^t C'_a dt$ par λ; il vient, en remarquant que les variations de x sont négligeables,

$$(107)\qquad \left\{ \begin{aligned} \lambda = \lambda_0 + k'ct - \frac{P(c_0v_0 + x(h-h_0))}{0,76E} \\ + \int_0^t \left[\frac{d\varphi(vt)}{Edv}dv + \frac{d\varphi(vt)}{Edt}dt\right]. \end{aligned}\right.$$

Il ne faut point oublier que le travail interne à l'état gazeux $\int_0^t \left[\frac{d\varphi(vt)}{Edv}dv + \frac{d\varphi(vt)}{Edt}dt\right]$ est relatif au passage de 0 à t degré avec saturation continuelle et que, dans le cas d'un corps simple et d'un corps composé où le groupement chimique n'éprouve pas de changement appréciable, cette quantité est négative puisque le volume diminue lorsque la température augmente

Pour obtenir h substituons dans (106) pour v sa valeur (56); cela donne, en posant $\alpha_1 = \alpha + \varepsilon$,

$$\frac{P}{E}(v_0 + c_0v_0)(1+\alpha t)\frac{h'}{h} = \frac{\alpha L}{1+\alpha t} + \frac{P(c_0v_0 + x)}{0,76E}h' - \frac{P}{E}(v_0 + c_0v_0)\varepsilon\alpha t\frac{h'}{h}.$$

Le dernier terme étant très-petit peut être remplacé par sa valeur tirée de cette équation même, après suppression des termes faibles, et il vient

$$(108)\quad \frac{P}{E}(v_0+c_0v_0)\frac{h'}{h}=\frac{\alpha L}{(1+\alpha t)^2}\left(1-\frac{\varepsilon\alpha t}{1+\alpha t}\right)+\frac{P(c_0v_0+x)h'}{0,76E(1+\alpha t)}.$$

La chaleur latente L n'est autre chose que la différence entre la chaleur totale λ et la chaleur Q nécessaire pour porter le liquide de o à t degré; M. Regnault a exprimé ces deux quantités en fonction de la température, et la comparaison de ses formules empiriques avec ses expériences prouve qu'il est toujours suffisant d'employer un polynôme du troisième degré

$$L=A_0+A_1t+A_2t^2+A_3t^3,$$

dont il donne les coefficients pour les substances qu'il a étudiées. Au moyen de cette valeur l'équation précédente, en groupant dans la seconde ligne les termes très-petits, conduit à la formule

$$(109)\quad \left\{\begin{aligned}&\frac{P}{E}(v_0+c_0v_0)\log\frac{h}{h_0}=B'\frac{\alpha t}{1+\alpha t}-A'\log(1+\alpha t)\\&+H\left(\frac{\alpha t}{1+\alpha t}\right)^2+It+Jt^2+\frac{P(c_0v_0+x)(h-h_0)}{0,76E(1+\alpha t)}.\end{aligned}\right.$$

On obtiendrait pour chaque corps le dernier terme avec plus d'approximation en cherchant une formule empirique qui donne $\frac{(c_0v_0+x)h'}{1+\alpha t}$ en fonction de t; mais, comme il est fort petit, on peut sans grande erreur considérer x comme invariable, ainsi que $(1+\alpha t)$. Voici les expressions des constantes :

$$B'=A_0-\frac{A_1}{\alpha}+\frac{A_2}{\alpha^2}-\frac{A_3}{\alpha^3}+\varepsilon\left(\frac{A_1}{\alpha}-\frac{2A_2}{\alpha^2}+\frac{2A_3}{\alpha^3}\right),$$

$$A'=-\frac{A_1}{\alpha}+\frac{2A_2}{\alpha^2}-\frac{3A_3}{\alpha^3}+\varepsilon\left(\frac{A_1}{\alpha}-\frac{3A_2}{\alpha^2}+\frac{6A_3}{\alpha^3}\right),$$

$$H = -\frac{\varepsilon}{2}\left(A_0 - \frac{A_1}{\alpha} + \frac{A_2}{\alpha^2} - \frac{A_3}{\alpha^3}\right),$$

$$I = \frac{A_2}{\alpha} - \frac{2A_3}{\alpha^2} - \varepsilon\left(\frac{A_2}{\alpha} - \frac{3A_3}{\alpha^2}\right),$$

$$J = \frac{A_3}{2\alpha} - \varepsilon\frac{A_3}{2\alpha}.$$

Pour obtenir le facteur $v_0 + c_0 v_0$ on peut partir de (56) en y supposant h très-petit, et par conséquent $\alpha_1 = \alpha$, puis appliquer cette même équation à l'hydrogène considéré sous la même pression et à la même température; c_0 devient négligeable en présence de $\frac{x}{x_0}$, et l'on trouve à cause de la valeur (p. 173)

$$v_0(1 + c_0) = \frac{1 - 0,000554}{1,3 \times 0,06926} = 11,15875$$

particulière à l'hydrogène, la relation générale

(110) $$v_0(1 + c_0) = \frac{11,15875}{D_1}$$

de laquelle on tire aisément l'équation

(111) $$1 + c_0 = 14,43035\,\frac{D}{D_1},$$

qui donne le covolume lorsqu'on connaît avec assez de précision la densité D à 0 degré et sous 0,76.

Les constantes A_2 et A_3 sont souvent négligeables, alors on a

$$B' - A' = A_0 = L_0$$

et

$$\frac{B' - A'}{A'} = -\frac{\alpha L_0}{L'}.$$

Cette dernière relation a lieu même après qu'on a divisé (109) par $\frac{P(v_0 + c_0 v_0)}{E}$ et remplacé les logarithmes né-

périens par les logarithmes ordinaires ; mais alors B′ et A′ doivent être remplacés eux-mêmes par B et $\frac{A}{M}$.

APPLICATIONS AUX PASSAGES DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT DE VAPEUR.

51. *Détente avec travail complet.* — L'équation (105) fournit la valeur de la capacité C'_p de la définition de laquelle (n° 48) il résulte que, quand elle est nulle, la détente a lieu sans condensation et sans surchauffe, c'est-à-dire quand on a

$$\lambda' - \frac{\alpha L}{1 + \alpha t} = 0. \qquad (112)$$

La relation

$$\lambda' = \frac{\alpha L}{1 + \alpha t} < 0 \qquad (113)$$

caractérise les détentes qui s'effectuent avec condensation, et la relation

$$\lambda' - \frac{\alpha L}{1 + \alpha t} > 0 \qquad (114)$$

celles qui produisent une surchauffe. C'est M. Clausius qui a le premier fait usage de la capacité C'_p à laquelle l'étude de la détente l'a conduit ; on lui doit les relations (113) et (114).

En résolvant à l'aide des formules empiriques de M. Regnault l'équation (112), j'ai pu constater pour chaque liquide l'existence d'une température à laquelle la détente s'effectue sans condensation ni surchauffe, et en déterminer à peu près la valeur.

On trouve :

118 degrés pour la benzine ;
121 degrés pour le chloroforme ;
127 degrés pour le chlorure de carbone C^2Cl^4 ;
135 degrés pour l'alcool ;

142 degrés pour l'éther chlorhydrique;
197 degrés pour l'éther iodhydrique;
200 degrés pour l'acétone.

Chacune de ces substances peut, à la température ainsi déterminée, subir une détente infiniment petite avec saturation continuée; au-dessous, la détente est accompagnée d'une condensation; au-dessus, le contraire a lieu. Ce point de passage remarquable, dont il est bien à désirer qu'on vérifie l'existence par l'observation, quoiqu'elle ne soit nullement douteuse, est indiqué à —116 degrés pour l'éther sulfurique, et à 520 degrés pour l'eau; mais les formules empiriques ne sont pas applicables à ces températures, et on doit seulement conclure que, dans les limites des expériences de M. Regnault, la détente est toujours accompagnée d'un surchauffement pour l'éther et d'une condensation pour l'eau.

52. *Valeur de* E. — Dans l'état actuel de la théorie mécanique de la chaleur, la formule (106) appliquée à l'eau fournit la valeur la plus sûre de l'équivalent mécanique. En y faisant $t=100$; $L=536,2$; $v=1,6927$; $x=0,001$; $h'=27,189$, on trouve

$$E=436,7.$$

Le nombre 536,2 résulte des expériences de M. Regnault; h' est tiré de la formule H que ce savant donne à la page 606 du tome Ier de la relation de ses expériences. En déduisant cette dernière quantité de la formule (120) que je donnerai plus loin, et qui s'accorde mieux avec les indications de la courbe, on obtient $h'=27,195$, et par suite

$$E=436,8.$$

Mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour fixer le volume, et je ne crois pas qu'on puisse actuellement compter sur le chiffre des dixièmes; j'adopte provisoi-

$$E = 437.$$

ıaleurs latentes aux points d'ébullition. — Après ıination de E au moyen de l'eau, on peut employer n (106) pour trouver les chaleurs latentes et, ' est une fraction de v si petite, que son influence en présence des erreurs d'observation, on facilite s en remplaçant v par $\frac{0,76(1+\alpha_1 t)}{1,3\,Dh}$, ce qui donne, eant $\alpha_1 = \alpha$,

$$L = \frac{P}{1,3E\alpha} \cdot \frac{(1+\alpha t)^2 h'}{Dh}.$$

arithme du coefficient constant est 3,70038; voici tats relatifs aux liquides pour lesquels j'ai des suffisantes :

)ES SUBSTANCES.	D	POINT d'ébullition.	L calculé.	L observé par M. Regnault.	L par d'autres observateurs.
de carbone C^2Cl^4.	5,33	75°	46,8	46,64	
hydrique........	5,475	64,58	45,7	48,17	
me.............	4,1244	60	60,24	61	
e térébenthine...	4,698	155	65,1	68,8	69 Favre.
e citron.........	4,7	165	70,5		70 F.
....	6,926	350	71		77,50
....	6,654	440	84		72,40
ı carbone........	2,63	46	84,3	83,54	
'urique.........	2,55	35	89,4	89,76	91 F.
....	2,695	80	92,2	92,26	91,6 F.
orhydrique......	2,227	10	92,1	92,1	
fureux..........	2,2112	—10	93,94		94,56 F.
....	2,004	55	128,3	130,03	
....	1,5895	78,21	208,3	214,05	208 F.
bois...........	1,12	67	269,9		264 F.

Ce tableau renferme des vérifications fort remarquables et qui ne permettent aucun doute au sujet des lois qu'on peut lire dans la formule (106). Les plus grands écarts ont lieu pour le mercure et le soufre; mais les nombres relatifs à ces deux corps ne sont pas tous certainement assez approchés pour qu'on puisse affirmer qu'il se présente là une exception. D'ailleurs, les équations trouvées dans le numéro 51 pour les cas de saturation ont été obtenus en supposant négligeable la différence des températures qui précèdent et suivent *immédiatement* le changement d'état, et, si elles se montraient en défaut dans quelques cas, ce qui arrivera peut-être pour certains solides passant avec lenteur à l'état liquide, il n'en faudrait rien conclure contre le principe de l'égalité de rendement.

54. *Dérivées des chaleurs totales.* — L'équation (107) donne

$$(117) \qquad \lambda' = k'c - \frac{P(c_0 v_0 + x)h'}{0,76E} + \frac{\varphi'}{E},$$

et montre ainsi que l'ensemble des deux termes

$$\frac{P(c_0 v_0 + x)h'}{0,76E} - \frac{\varphi'}{E}$$

a pour valeur la différence des quantités $K'c$ et λ' déterminées par M. Regnault. On voit par le tableau suivant que cette différence est positive; elle représente d'ailleurs à peu près $-\frac{\varphi'}{E}$, car le terme $\frac{P(c_0 v_0 + x)h'}{0,76E}$ est très-petit en comparaison de $k'c - \lambda'$; pour l'eau à 50 degrés, par exemple, il est inférieur à 0,001, tandis qu'on a

$$k'c - \lambda' = 0,17.$$

NOMS DES SUBSTANCES.	$k'c$	λ' à 0°	DIFFÉRENCES. $k'c - \lambda'$	λ' à 100°	DIFFÉRENCES. $k'c - \lambda'$
Chloroforme.	0,157	0,138	0,019	0,138	0,019
Sulfure de carbone.	0,157	0,146	0,011	0,064	0,093
Éther sulfurique...	0,48	0,45	0,03	0,34	0,14
Benzine....... ...	0,375	0,244	0,131	0,218	0,157
Acétone.	0,412	0,366	0,046	0,263	0,149
Eau.............	0,48	0,31	0,17	0,31	0,17

55. *Tensions maximum.* — *Eau.* — Pour l'eau on a

(118) $$L = 607 - 0,708\,t;$$

A_2 et A_3 sont négligeables; le covolume est très-faible et α_1 est environ 0,003665. Si on opère toutes les substitutions dans la formule (109) il vient

$$B = 11,88103; \quad A = 6,58920; \quad H = 0,03256,$$

et l'application à 100 degrés donne pour $\log \frac{h}{h_0}$ une valeur trop forte de $\frac{1}{43}$; à 200 degrés l'erreur relative est seulement $\frac{1}{170}$. Il est facile de multiplier ces vérifications pour tous les liquides pour lesquels on a des données suffisantes; les forces élastiques sont obtenues ainsi sans l'emploi d'un seul paramètre arbitraire, et certes, avant les belles recherches expérimentales de M. Regnault, la dépendance que la théorie mécanique de la chaleur montre entre elles et les chaleurs latentes aurait été difficilement acceptée. L'influence du terme $H\left(\frac{\alpha t}{1+\alpha t}\right)^2$ est très-faible, il altère à peine les résultats, et rien ne s'oppose à ce qu'on réduise la relation (109) à quatre termes, ce qui lui donne la forme

(119) $$\log \frac{h}{h_0} = B\,\frac{\alpha t}{1+\alpha t} - A \log(1+\alpha t) + \frac{G(h-h_0)}{0,76(1+\alpha t)}.$$

Lorsqu'on veut en tirer des valeurs très-exactes des tensions, il faut calculer B, A, G au moyen de trois valeurs expérimentales de $\frac{h}{h_0}$, et, comme pour l'eau à la température de la glace fondante cette quantité est connue avec peu de précision, j'ai pris pour o degré la température de l'eau bouillante, ce qui exige qu'on remplace α par la fraction

$$\frac{0,003645}{1,3645} = 0,00267.$$

J'ai calculé deux formules, l'une en employant les températures — 70 degrés, 70 degrés, 130 degrés, et l'autre avec — 90 degrés, 50 degrés, 110 degrés. En examinant les écarts déjà très-légers pour chacune d'elles, il devenait évident qu'on les améliorerait par une combinaison dans laquelle prédominerait beaucoup l'influence de la première; je les ai ajoutées après avoir multiplié celle-ci par 4 et j'ai pris le cinquième du résultat. En désignant, pour abréger, par p le quotient $\frac{h}{0,76}$ ou la pression en atmosphères, on trouve

$$(120)\quad \log p = \mathrm{B}\,\frac{\alpha t}{1+\alpha t} - \mathrm{A}\log(1+\alpha t) + \mathrm{G}\,\frac{p-1}{1+\alpha t},$$

$$\log \mathrm{B} = 0,8894359;\quad \log \mathrm{A} = 0,6509106;\quad \log \mathrm{G} = \bar{3},03727.$$

Il suffit d'ajouter au second membre

$$\log 760 = 2,8808136$$

pour avoir $\log h$ au lieu de $\log p$. Les nombres fournis par cette formule sont contenus dans le tableau suivant.

t	$\log p$	h calculé.	h par la courbe de M. Regnault.	DIFFÉR.	h'	h	DIFFÉR.
—130	$\bar{4}$,7057737	0,38			0,036	0,38	
—120	$\bar{3}$,0782278	0,94	0,91	+ 0,03	0,077	0,92	+ 0,01
—110	$\bar{3}$,4372497	2,14	2,08	+ 0,06	0,167	2,13	+ 0,05
—100	$\bar{3}$,7819442	4,55	4,60	— 0,05	0,338	4,53	— 0,06
— 90	$\bar{2}$,0810819	9,14	9,16	— 0,02	0,609	9,11	— 0,05
— 80	$\bar{2}$,3594860	17,39	17,39	+ 0,00	1,074	17,36	— 0,03
— 70	$\bar{2}$,6181858	31,57	31,55	+ 0,02	1,812	31,55	0,00
— 60	$\bar{2}$,8588378	54,92	54,91	— 0,01	2,936	54,92	+ 0,01
— 50	$\bar{1}$,0828798	91,95	91,98	— 0,03	4,581	92,00	+ 0,02
— 40	$\bar{1}$,2917601	148,68	148,79	— 0,11	6,912	148,79	0,00
— 30	$\bar{1}$,4867100	232,86	233,09	— 0,23	10,114	233,08	— 0,01
— 20	$\bar{1}$,6689741	354,37	354,64	— 0,27	14,400	354,69	+ 0,05
— 10	$\bar{1}$,8397178	525,25	525,45	— 0,20	20,01	525,57	+ 0,12
0	0	760,00	760,00	0,00	27,142	760,00	0,00
10	0,1500694	1075,6	1073,7	+ 1,9	36,270	1074,7	+ 1,00
20	0,2920811	1491,9	1489	+ 2,9	47,350	1488,8	— 0,20
30	0,4254684	2031,1	2029	+ 2,1	60,90	2023,52	— 5,48
40	0,5526362	2718,2	2713	+ 5,2	77,06	2702,55	—10,45
50	0,6720979	3580,8	3572	+ 8,8	96,17		
60	0,7863591	4649,4	4647	+ 2,4	118,46		
70	0,8944327	5956,2	5960	— 3,8	144,15		
80	0,9968456	7536,6	7545	— 8,4	173,42		
90	1,0936060	9427,7	9428	— 0,3	206,49		
100	1,1858850	11669	11660	+ 9	243,46		
110	1,2747653	14304	14308	— 4	284,40		
120	1,3594860	17378	17390	—12	329,42		
130	1,4396443	20933	20915	+18	377,96		

Dans la cinquième colonne se trouvent les différences entre les valeurs de h données par la formule (120) et

celles données par la courbe de M. Regnault; jusqu'à 60 degrés au-dessus de la glace fondante, elles sont de quelques centièmes de millimètre seulement; au delà elles sont moindres que $\frac{h'}{10}$ et correspondent par conséquent à des différences de température moindres que $0^{\circ},1$; M. Regnault pense que les erreurs expérimentales peuvent aller jusque-là.

Dans la septième colonne j'ai indiqué les valeurs de h que donne la formule abrégée

$$\log p = 7,8 \frac{\alpha t}{1+\alpha t} - 4,58 \log(1+\alpha t);$$

la huitième colonne contient les différences analogues aux précédentes; jusqu'à 30 degrés au-dessus de l'eau bouillante, elles sont négligeables.

Il est facile de ramener ces deux formules à l'échelle thermométrique ordinaire avec laquelle on peut d'ailleurs employer encore l'équation

$$\log h = 10,68076 - 3,50104 \log(1+\alpha t) - \frac{10,01512}{1+\alpha t},$$

qui, depuis -20 degrés jusqu'à $+230$ degrés, donne des différences constamment moindres que celles qui correspondent à $\frac{1^{\circ}}{6}$.

56. La formule (119), même quand on y néglige le dernier terme et qu'on la réduit à

$$(121) \qquad \log \frac{h}{h_0} = B \frac{\alpha t}{1+\alpha t} - A \log(1+\alpha t),$$

se vérifie, pour ceux des liquides étudiés par M. Regnault que j'ai soumis au calcul, beaucoup mieux qu'on ne doit s'y attendre. Cela tient à ce que les termes supprimés sont très-petits, et surtout à ce qu'il est possible d'en obtenir une valeur approchée qui se fond dans les termes con-

servés, en altérant légèrement les paramètres qui restent. Nous n'avons plus cependant que deux constantes B et A qui ne sont même pas arbitraires, car elles doivent s'écarter peu de l'expression qui en a été donnée en fonction des chaleurs latentes et des capacités. Il est remarquable que dans ces conditions, la loi (121) puisse faire pressentir un phénomène indiqué plusieurs fois par M. Regnault; elle montre que pour

$$(122) \qquad t = \frac{BM - A}{A\alpha} = -\frac{L_0}{L'},$$

la dérivée de la force élastique est nulle, ce qui indique au moins, puisque la formule n'est qu'approchée, la tendance de la courbe vers la direction horizontale observée par ce savant. Je vais donner quelques applications comme exemples, et les faire précéder du tableau des valeurs de $\log.\log(1+\alpha t)$ et de $\log \frac{\alpha t}{1+\alpha t}$, nécessaire pour faire les calculs.

t	log.log $(1+\alpha t)$	$\log \frac{\alpha t}{1+\alpha t}$	t	log.log $(1+\alpha t)$	$\log \frac{\alpha t}{1+\alpha t}$
-40°	$\bar{2},8351837$	$\bar{1},2320585$	105	$\bar{1},1483031$	$\bar{1},4420648$
-35	$\bar{2},7727214$	$\bar{1},1649009$	110	$\bar{1},1655070$	$\bar{1},4565826$
-30	$\bar{2},7013806$	$\bar{1},0889779$	115	$\bar{1},1818459$	$\bar{1},4702754$
-25	$\bar{2},6178796$	$\bar{1},0010023$	120	$\bar{1},1973947$	$\bar{1},4832182$
-20	$\bar{2},5167217$	$\bar{2},8954725$	125	$\bar{1},2122200$	$\bar{1},4954762$
-15	$\bar{2},3876034$	$\bar{2},7620816$	130	$1,2263808$	$\bar{1},5071067$
-10	$\bar{2},2074001$	$\bar{2},5776996$	135	$\bar{1},2399280$	$\bar{1},5181608$
-5	$\bar{3},9023184$	$\bar{2},2685342$	140	$\bar{1},2529089$	$\bar{1},5286834$
0	$-\infty$	$-\infty$	145	$\bar{1},2653635$	$\bar{1},5387151$
5	$\bar{3},8944047$	$\bar{2},2527068$	150	$\bar{1},2773295$	$\bar{1},5482916$
10	$\bar{2},1915684$	$\bar{2},5460342$	155	$\bar{1},2888401$	$\bar{1},5574457$
15	$\bar{2},3638469$	$\bar{2},7145571$	160	$\bar{1},2999253$	$\bar{1},5662065$
20	$\bar{2},4850268$	$\bar{2},8320573$	165	$\bar{1},3106124$	$\bar{1},5746004$
25	$\bar{2},5782333$	$\bar{2},9216538$	170	$\bar{1},3209261$	$\bar{1},5826517$
30	$\bar{2},6537613$	$\bar{2},9936427$	175	$\bar{1},3308890$	$\bar{1},5903821$
35	$\bar{2},7171044$	$\bar{1},0535144$	180	$\bar{1},3405220$	$\bar{1},5978116$
40	$\bar{2},7715404$	$\bar{1},1045448$	185	$\bar{1},3498442$	$\bar{1},6049583$
45	$\bar{2},8191852$	$\bar{1},1488554$	190	$\bar{1},3588725$	$\bar{1},6118392$
50	$\bar{2},8614806$	$\bar{1},1878574$	195	$\bar{1},3676231$	$\bar{1},6184696$
55	$\bar{2},8994556$	$\bar{1},2226078$	200	$\bar{1},3761111$	$\bar{1},6248636$
60	$\bar{2},9338693$	$\bar{1},2538541$	205	$\bar{1},3843496$	$\bar{1},6310343$
65	$\bar{2},9652986$	$\bar{1},2821711$	210	$\bar{1},3923517$	$\bar{1},6369940$
70	$\bar{2},9941917$	$\bar{1},3080049$	215	$\bar{1},4001293$	$\bar{1},6427534$
75	$\bar{1},0209286$	$\bar{1},3317089$	220	$\bar{1},4076929$	$\bar{1},6483233$
80	$\bar{1},0457184$	$\bar{1},3535673$	225	$\bar{1},4150527$	$\bar{1},6537134$
85	$\bar{1},0688722$	$\bar{1},3738122$	230	$\bar{1},4222184$	$\bar{1},6589272$
90	$\bar{1},0905579$	$\bar{1},3926359$	235	$\bar{1},4291991$	$\bar{1},6639886$
95	$\bar{1},1109366$	$\bar{1},4101989$	240	$\bar{1},4360024$	$\bar{1},6688903$
100	$\bar{1},1301461$	$\bar{1},4266367$	245	$\bar{1},4426367$	$\bar{1},6736444$

57. *Sulfure de carbone.* — Je me suis servi, pour la détermination de A et B, des données suivantes du tableau

de M. Regnault, p. 402 :

$$\log \frac{h_{65}}{h_0} = 1,0226307,$$

$$\log \frac{h_{130}}{h_0} = 1,6918566,$$

et j'ai trouvé

$$\log A = 0,2637155 \quad \text{et} \quad \log B = 0,7941306.$$

Voici les résultats rapprochés de ceux de la formule à deux exponentielles, qui s'accordent très-bien avec les expériences.

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
— 20°	47,30	47,63	+ 0,33	
— 15	61,64	61,91	+ 0,27	0,32
— 10	79,44	79,63	+ 0,19	0,40
— 5	101,29	101,40	+ 0,11	0,48
0	127,91	127,91	0	0,59
5	160,01	159,91	— 0,10	0,71
10	198,46	198,26	— 0,20	0,84
15	244,13	243,84	— 0,29	1,00
20	298,03	297,64	— 0,39	1,17
25	361,13	360,70	— 0,43	1,36
30	434,62	434,17	— 0,45	1,58
35	519,66	519,21	— 0,45	1,83
40	617,53	617,11	— 0,42	2,10
45	729,53	729,20	— 0,33	2,40
50	857,07	856,77	— 0,30	2,72
55	1001,57	1001,37	— 0,20	3,07
60	1164,51	1164,44	— 0,07	3,46
65	1347,52	1347,52	0	3,88
70	1552,09	1552,17	+ 0,08	4,32
75	1779,88	1779,96	+ 0,08	4,80
80	2032,53	2032,66	+ 0,13	5,32
85	2311,70	2311,79	+ 0,09	5,87
90	2619,08	2619,07	— 0,01	6,45
95	2956,34	2956,17	— 0,17	7,06
100	3325,15	3324,78	— 0,37	7,71
105	3727,19	3726,59	— 0,60	8,39
110	4164,06	4163,27	— 0,79	9,10
115	4637,41	4636,46	— 0,95	9,84
120	5148,79	5147,86	— 0,93	10,62
125	5699,69	5699,04	— 0,65	11,43
130	6291,60	6291,60	0	12,26
135	6925,90	6927,10	+ 1,20	

58. *Chloroforme.* — J'ai employé les données suivantes, extraites du tableau de M. Regnault, p. 415 :

$$\log h_{160} = 3{,}9412231;\quad \log h_{100} = 3{,}3853453;$$
$$\log h_{40} = 2{,}5673323;$$

et j'ai trouvé

$$\log h_0 = 1,786173;\quad \log A = 0,5737619;$$
$$\log B = 0,8965928.$$

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
20°	160,47	161,18	+ 0,71	
25	200,18	200,85	+ 0,67	0,87
30	247,51	247,73	+ 0,22	1,03
35	303,49	303,58	+ 0,09	1,22
40	369,26	369,26	0	1,43
45	446,01	446,01	0	1,66
50	535,05	535,05	0	1,91
55	637,71	637,82	+ 0,11	2,20
60	755,44	755,67	+ 0,23	2,52
65	889,72	890,11	+ 0,39	2,87
70	1042,11	1042,66	+ 0,55	3,25
75	1214,20	1214,84	+ 0,64	3,65
80	1407,64	1408,44	+ 0,80	4,10
85	1624,10	1624,90	+ 0,80	4,58
90	1865,22	1865,96	+ 0,74	5,08
95	2132,85	2133,27	+ 0,42	5,63
100	2428,54	2428,54	0	6,24
105	2754,03	2753,43	— 0,60	6,82
110	3110,99	3109,62	— 1,37	7,47
115	3501,03	3498,71	— 2,32	8,15
120	3925,74	3922,36	— 3,38	8,85
125	4386,60	4382,15	— 4,45	9,60
130	4885,10	4879,61	— 5,49	10,36
135	5422,53	5416,20	— 6,33	11,15
140	6000,16	5993,37	— 6,79	11,97
145	6619,20	6612,40	— 6,80	12,80
150	7280,62	7274,87	— 5,75	13,66
155	7985,35	7981,73	— 3,62	14,54
160	8734,20	8734,20	0	15,42
165	9527,82	9533,34	+ 5,52	

59. *Benzine.* — En employant les tensions maximum à 40 degrés, 100 degrés, 160 degrés, prises dans le tableau,

p. 428, on trouve

$$\log h_0 = 1,4480395;\quad \log A = 0,4917750;$$
$$\log B = 0,8951272.$$

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
30°	120,24	120,86	+ 0,62	
35	149,26	149,54	+ 0,28	0,63
40	183,62	183,62	0	0,75
45	224,06	223,87	— 0,19	0,88
50	271,37	271,04	— 0,33	1,02
55	326,41	325,29	— 1,12	1,19
60	390,10	389,77	— 0,23	1,37
65	463,43	463,18	— 0,25	1,57
70	547,42	547,31	— 0,11	1,80
75	643,18	643,19	+ 0,01	2,04
80	751,86	752,04	+ 0,18	2,31
85	874,63	874,91	+ 0,28	2,61
90	1012,75	1013,05	+ 0,30	2,93
95	1167,46	1167,67	+ 0,21	3,28
100	1340,06	1340,06	0	3,64
105	1531,83	1531,46	— 0,37	4,04
110	1744,12	1743,23	— 0,89	4,47
115	1978,22	1976,65	— 1,56	4,91
120	2235,44	2233,09	— 2,35	5,39
125	2517,06	2513,87	— 3,19	5,89
130	2824,35	2820,30	— 4,05	6,41
135	3158,51	3153,75	— 4,76	6,96
140	3520,73	3515,52	— 5,21	7,54
145	3912,11	3906,89	— 5,22	8,13
150	4333,71	4329,17	— 4,54	8,74
155	4786,51	4783,60	— 2,91	9,38
160	5271,43	5271,43	0	9,97
165	5783,03	5793,78	+10,75	10,69
170	6340,72	6351,90	+11,18	

60. *Chlorure de carbone* C^2Cl^8. — En prenant d

le tableau de la page 439

$$\log h_0 = 1{,}5178554, \quad \log \frac{h_{90}}{h_0} = 1{,}5322381,$$

$$\log \frac{h_{180}}{h_0} = 2{,}3810645,$$

on trouve

$$\log A = 0{,}5518687\,; \quad \log B = 0{,}9020947.$$

Les différences, beaucoup plus grandes que pour les autres substances, sont cependant encore moindres que celles qui correspondent à 1 degré de température; les deux tensions données p. 439 et 434 pour la température 40 degrés diffèrent de 8,30, ce qui correspond à 1 degré environ dans cette partie de l'échelle.

t	h par la formule		DIFFÉRENCES.	h'
	à deux exponentielles	(121).		
0°	32,95	32,95	0	1,9
10	55,97	55,35	− 0,62	2,9
20	90,99	89,42	− 1,57	4,4
30	142,27	139,28	− 2,99	6,2
40	214,81	210,24	− 4,57	8,5
50	314,38	308,29	− 6,09	11,6
60	447,43	440,43	− 7,00	15,4
70	621,15	614,37	− 6,78	19,8
80	843,29	838,65	− 4,64	25,1
90	1122,26	1122,26	0	31,2
100	1467,09	1474,77	+ 7,63	38,3
110	1887,44	1905,94	+18,50	46,3
120	2393,67	2425,64	+31,97	55,5
130	2996,88	3043,64	+44,76	65,8
140	3709,04	3769,46	+60,42	77,1
150	4543,13	4612,22	+69,09	90,2
160	5513,14	5580,42	+67,28	104,6
170	6634,37	6681,86	+47,49	120,5
180	7923,55	7923,54	− 0,01	138,3
190	9399,02	9311,44	−87,58	

61. *Éther chlorhydrique.* — J'ai pris dans le tableau de la page 446

$$\log \frac{h_{50}}{h_0} = 0,7438977, \quad \log \frac{h_{100}}{h_0} = 1,2730329,$$

$$\log h_0 = 2,6676210,$$

et j'ai trouvé

$$\log A = 0,2534485; \quad \log B = 0,7537503.$$

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
— 10°	302,09	303,39	+ 1,30	
— 5	376,72	377,28	+ 0,56	1,63
0	465,18	465,18	0	1,93
5	569,32	568,94	— 0,38	2,26
10	691,11	690,54	— 0,57	2,63
15	832,56	832,08	— 0,48	3,05
20	996,23	995,79	— 0,44	3,52
25	1184,17	1183,97	— 0,20	4,02
30	1398,99	1399,05	+ 0,06	4,59
35	1643,24	1643,53	+ 0,29	5,21
40	1919,58	1919,97	+ 0,39	5,87
45	2230,71	2231,13	+ 0,42	6,60
50	2579,40	2579,40	0	7,72
55	2968,43	2967,83	— 0,60	8,27
60	3406,54	3405,31	— 1,23	9,10
65	3878,52	3875,87	— 2,65	9,99
70	4405,03	4401,09	— 3,94	11,04
75	4982,72	4977,36	— 5,36	12,09
80	5614,11	5607,83	— 6,28	13,19
85	6301,61	6294,84	— 6,77	14,33
90	7047,51	7044,50	— 3,01	15,52
95	7853,92	7849,70	— 4,22	16,75
100	8722,76	8722,76	0	

62. *Éther bromhydrique.* — J'ai pris pour données

dans le tableau de la page 453

$$\log h_0 = 2,2189816, \quad \log \frac{h_{65}}{h_0} = 1,0239249,$$

$$\log \frac{h_{130}}{h_0}\ 1,6903867,$$

et j'ai obtenu

$$\log A = 0,3234326; \quad \log B = 0,8035967.$$

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
0°	165,57	165,57	0	0,77
5	207,21	207,16	— 0,05	0,92
10	257,40	257,00	— 0,40	1,09
15	316,92	316,25	— 0,67	1,30
20	387,03	386,20	— 0,83	1,52
25	469,07	468,20	— 0,85	1,77
30	564,51	563,71	— 0,80	2,05
35	674,92	674,27	— 0,65	2,37
40	801,92	801,49	— 0,43	2,73
45	947,28	947,12	— 0,16	3,11
50	1112,79	1112,80	+ 0,01	3,53
55	1300,35	1300,55	+ 0,20	3,99
60	1511,92	1512,07	+ 0,15	4,49
65	1749,47	1749,46	— 0,01	5,04
70	2015,06	2014,66	— 0,40	5,61
75	2310,73	2309,63	— 1,10	6,23
80	2638,57	2636,63	— 1,94	6,90
85	3000,63	2997,53	— 3,10	7,60
90	3398,95	3394,49	— 4,46	8,35
95	3835,53	3829,60	— 5,93	9,14
100	4312,32	4304,96	— 7,36	9,96
105	4831,22	4822,61	— 8,61	10,82
110	5394,01	5384,66	— 9,35	11,71
115	6002,41	5993,08	— 9,33	12,64
120	6658,00	6649,92	— 8,08	13,60
125	7362,25	7357,10	— 5,15	14,58
130	8116,47	8116,49	0	15,60
135	8921,92	8930,01	+ 8,09	16,63
140	9779,56	9799,37	+19,81	17,67

63. *Éther iodhydrique.* — J'ai pris pour données dans le tableau de la page 456

$\log h_0 = 1,6227320$, $\log \frac{h_{30}}{h_0} = 0,6053346$, $\log \frac{h_{60}}{h_0} = 1,0867500$,

et j'ai obtenu

$$\log A = 0,6001352; \quad \log B = 0,9010968.$$

t	h par la formule à une exponentielle.	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
0°	41,95	41,95	0	
5	54,14	54,20	+ 0,06	0,28
10	69,20	69,31	+ 0,11	0,33
15	87,64	87,78	+ 0,14	0,41
20	110,02	110,15	+ 0,13	0,49
25	136,95	137,03	+ 0,08	0,59
30	169,07	169,07	0	0,70
35	207,09	206,96	— 0,13	0,83
40	251,73	251,46	— 0,27	0,97
45	303,77	303,39	— 0,38	1,12
50	364,00	363,55	— 0,45	1,30
55	433,21	432,87	— 0,34	1,48
60	512,25	512,25	0	

64. *Mercure.* — J'ai pris pour données les forces élastiques indiquées à la page 519 par M. Regnault pour les températures 256 degrés, 384 degrés, 512 degrés, et j'ai obtenu la formule

$$\log h = 6,639662 - \frac{B}{1 + \alpha t} + A \log(1 + \alpha t);$$

$$\log A = 0,1844351; \quad \log B = 0,9966067.$$

A a changé de signe; on en conclut (n° 50), en supposant A_3 négligeable, que A_2 est négatif comme A_1, et numériquement supérieur à $-\frac{A_1 \alpha}{2}$, ce qui n'est pas incompatible avec A_2 très-petit.

t	h par la formule à deux exponentielles	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	h'
230°	43,35	44,25	− 1,10	
240	58,82	58,06	− 0,76	1,5
250	75,75	75,44	− 0,31	1,9
260	96,73	97,12	+ 0,39	2,36
270	123,01	123,94	+ 0,93	2,95
280	155,17	156,85	+ 1,68	3,55
290	194,46	196,96	+ 2,50	4,35
300	242,15	245,49	+ 3,34	5,25
310	299,69	303,80	+ 4,11	6,3
320	368,73	373,46	+ 4,73	7,55
330	450,91	456,13	+ 5,22	9,0
340	548,35	553,76	+ 5,41	10,6
350	663,18	668,36	+ 5,18	12,4
360	797,74	802,23	+ 4,49	14,5
370	954,65	957,81	+ 3,16	17,1
380	1139,65	1137,82	− 1,83	19,6
390	1346,71	1345,13	− 1,58	22,4
400	1587,96	1582,89	− 5,07	25,9
410	1863,73	1854,48	− 9,25	29,5
420	2177,53	2163,40	−14,13	33,5
430	2533,01	2513,58	−19,43	37,8
440	2933,99	2909,11	−24,88	42,5
450	3384,35	3354,30	−30,05	47,8
460	3888,14	3853,77	−34,37	53,2
470	4449,45	4412,35	−37,10	59,2
480	5072,43	5035,18	−37,25	65,6
490	5761,32	5727,63	−33,69	72,4
500	6520,25	6495,30	−24,95	74,6
510	7353,44	7344,20	− 9,24	87,2
520	8264,96	8280,40	+15,44	

65. *Acide sulfureux.* — J'ai pris pour données dans le bleau de la page 590 les tensions maximum aux températures — 20 degrés, 20 degrés, 60 degrés, et j'ai obtenu

$$\log h_0 = 3{,}065522; \quad \log A = 0{,}4945580; \quad \log B = 0{,}7924138.$$

t	h par la formule à une exponentielle.	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
—30°	287,47	289,42	+ 1,95	
—25	373,79	374,63	+ 0,84	1,92
—20	479,46	479,46	0	2,34
—15	607,90	607,09	— 0,81	2,83
—10	762,49	761,00	— 1,49	3,39
— 5	946,90	944,92	— 1,98	4,03
0	1165,06	1162,85	— 2,21	4,75
5	1421,14	1419,01	— 2,13	5,54
10	1719,55	1717,82	— 1,73	6,43
15	2064,90	2063,90	— 1,00	7,43
20	2462,05	2462,05	0	8,51
25	2915,97	2917,17	+ 1,20	9,69
30	3431,80	3434,28	+ 2,48	10,99
35	4014,78	4018,44	+ 3,66	12,39
40	4670,23	4674,81	+ 4,58	13,89
45	5403,52	5408,71	+ 5,19	15,50
50	6220,01	6224,50	+ 4,49	17,22
55	7125,02	7127,97	+ 2,95	19,03
60	8123,80	8123,61	— 0,19	20,96
65	9221,40	9216,82	— 4,58	

66. *Éther méthylique.* — Données prises dans le tableau de la page 593 :

$$\log h_0 = 3,2739314; \quad \log \frac{h_{30}}{h_0} = 0,4053139;$$

$$\log \frac{h_{-30}}{h_0} = -0,5131020.$$

Résultats obtenus :

$$\log A = 0,1523956; \quad \log B = 0,6778176.$$

t	h par la formule à une exponentielle.	h par la formule (121).	DIFFÉRENCES.	$\frac{h'}{10}$
—30°	576,54	576,54	0	
—25	716,08	717,00	+ 0,92	3,06
—20	882,00	883,58	+ 1,58	3,61
—15	1077,67	1079,56	+ 1,89	4,24
—10	1306,63	1308,36	+ 1,73	4,95
— 5	1572,51	1573,60	+ 1,09	5,73
0	1879,02	1879,02	0	6,57
5	2229,93	2228,49	— 1,44	7,49
10	2628,97	2625,97	— 3,00	8,50
15	3079,80	3075,53	— 4,27	9,58
20	3586,01	3581,28	— 4,73	10,72
25	4151,00	4147,37	— 3,63	11,91
30	4777,99	4777,99	0	

67. *Brome.* — Pour la vapeur de brome je ne connais que la tension maximum 760 à 163 degrés; la formule peut cependant être calculée, car on a d'après M. Regnault

$$c' = 0,107; \quad kc = 0,0555; \quad c' - kc = 0,0515;$$
$$L_{163} = 50,93,$$

et par l'équation (5)

$$\log(kc - c) = \log \frac{P\alpha}{1,3DE} = \bar{2},08092.$$

(25) donne ensuite

$$L_0 = 59,34.$$

Par la substitution dans (24) on trouve

$$\log A = 0,63089; \quad \log B = 0,98459.$$

Log $h_0 = 0,14982$ s'obtient en faisant $t = 163$ et $h = 760$; on peut donc calculer toutes les autres forces élastiques; mais il ne faut pas oublier que les causes d'altération de A et B signalées précédemment ne permettent

point de compter sur une grande approximation, comme cela arrive lorsqu'on se sert de trois tensions maximum convenablement éloignées.

68. Les nombreuses applications qui précèdent prouvent suffisamment que la loi qui régit les tensions maximum d'un même liquide à diverses températures est bien celle que l'équation (121) exprime, et à laquelle m'a conduit la théorie mécanique de la chaleur; les valeurs de A et B étant des fonctions simples des capacités, de la chaleur latente et de la densité de la substance considérée. Si on l'applique à trois températures et qu'on élimine A et B, on trouve une relation dans laquelle entrent seulement les températures et les tensions correspondantes, outre la tension à o degré; mais l'énoncé de la loi sous cette forme est très-compliquée; il se simplifie un peu quand on prend pour unité la tension maximum à o degré; on peut alors énoncer ma loi de la manière suivante :

La différence entre le quotient du logarithme de la tension maximum par le logarithme du binôme de dilatation à une température quelconque t et le quotient analogue pour une autre température t' est proportionnelle à la différence entre deux fractions relatives, la première à la température t, la seconde à la température t', et ayant pour numérateur le produit du coefficient de dilatation par la température, et pour dénominateur le produit du binôme de dilatation par son logarithme.

M. Regnault, par une discussion très-remarquable de ses expériences, a montré que les résultats sont bien représentés par une formule à deux exponentielles après la détermination des cinq constantes. Il a même trouvé qu'une formule à une seule exponentielle est souvent suffisante, et peut en tout cas lier ensemble les nombres correspondant à des températures qui occupent une grande étendue sur l'échelle thermométrique. Il est assez surprenant que la formule (121) et la formule à une exponentielle, si différentes l'une de l'autre, puissent

ainsi représenter une même loi, et il importe de chercher les valeurs des coefficients de la formule empirique $\log h = a + b\beta^t$ en fonction de A et de B. Je ferai remarquer d'abord qu'on peut regarder t comme représentant la température, quoique M. Regnault ait généralement pris un point de départ autre que la glace fondante; cela change seulement la valeur de b. D'ailleurs pour $h = h_0$ on a $t = 0$, et on peut adopter la forme

$$(123)\qquad \log \frac{h}{h_0} = -b\,(1 - \beta^t).$$

La comparaison avec (121) conduit à l'identité

$$(124)\qquad B\frac{\alpha t}{1 + \alpha t} - A \log(1 + \alpha t) = -b\,(1 - \beta^t)$$

qui a pour dérivée

$$(125)\qquad \frac{BM - A\alpha(1 + \alpha t)}{M(1 + \alpha t)^2} = \beta^t . b \log_n \beta.$$

En faisant successivement $t = 0$ et $t = 1$ on obtient

$$b \log_n \beta = \frac{BM\alpha - A\alpha}{M},$$

$$\beta b \log_n \beta = \frac{BM\alpha - A\alpha - A\alpha^2}{M(1 + \alpha)^2},$$

et l'élimination de b fait connaître de suite la valeur de β; elle est

$$(126)\qquad \beta = \frac{1}{(1 + \alpha)^2}\left(1 - \frac{A\alpha}{BM - A}\right).$$

Les valeurs trouvées précédemment pour A et B montrent que la fraction $\frac{A\alpha}{BM - A}$ est très-petite; en la négligeant on a

$$(127)\qquad \beta = \frac{1}{(1 + \alpha)^2} \quad \text{et} \quad \log \beta = \bar{1}.996844.$$

Si on porte cette valeur dans (125) après y avoir fait $t = 1$, on trouve, en négligeant α^2,

$$-b = \frac{BM - A}{2M},$$

et la formule à une exponentielle devient

$$(128)\quad \begin{cases} \log \frac{h}{h_0} = \frac{BM - A}{2M}\left[1 - \left(\frac{1}{1+\alpha}\right)^{x}\right] \\ \quad = \frac{\alpha L_0}{2M(kc - c)}\left[1 - \left(\frac{1}{1+\alpha}\right)^{x}\right]. \end{cases}$$

69. *Loi de Regnault.* — La valeur approchée de β est indépendante de A et B; elle est la même pour tous les liquides; c'est à M. Regnault qu'est due cette remarque importante qui établit une relation entre les tensions maximum de substances *diverses*, ce qui n'avait pas encore été fait. J'ai montré dans le paragraphe précédent que cette constante *générale* n'est autre chose que le carré de l'inverse du nombre fondamental α augmenté de l'unité. Je vais maintenant chercher l'expression de la loi.

Si dans l'équation (123) on accentue h et b pour l'appliquer à une autre substance considérée à la même température, on obtient ensuite, en éliminant β, l'équation

$$(129)\quad \frac{1}{b'} \log \frac{h'}{h'_0} = \frac{1}{b} \log \frac{h}{h_0}$$

qui, appliquée à deux températures, fournit par soustraction

$$(130)\quad \frac{1}{b'} \log \frac{h'_1}{h'_2} = \frac{1}{b} \log \frac{h_1}{h_2}.$$

La relation (129) montre que la loi de Regnault peut être énoncée ainsi :

Le rapport des logarithmes des quotients des tensions maximum de deux vapeurs prises à la même température par leurs tensions à 0 *degré est constant, quelle que soit cette température.*

L'équation (130) prouve qu'on peut remplacer la température fixe 0 degré par toute autre.

SECONDE VAPORISATION DES CORPS.

70. L[illegible] [illegible]nsités de la vapeur de soufre trouvées à

500 degrés par M. Dumas, à 1000 degrés par M. Bineau, à 860 degrés et à 1040 degrés par MM. Deville et Troost, présentent une anomalie qui mérite de fixer l'attention. M. Deville admet pour densité limite $D_1 = 32$ ou $D = 2,2176$; c'est avec cette valeur que j'ai calculé la capacité c'_1 de l'acide sulfureux, qui diffère peu de la capacité effective c' (n° 40); lorsqu'on tient compte de la valeur $\alpha_1 = 0,003903$ trouvée par M. Regnault, la différence devient moindre encore, et le travail de décomposition sous la pression atmosphérique pour 1 degré se réduit à 0,0052 au lieu de 0,0096. Si on essaye d'employer $D_1 = 16$ ou $D_1 = 64$, la capacité calculée diffère alors tellement de c', qu'il devient évident que ces nombres doivent être écartés; de sorte que, même sans la connaissance des densités déterminées avec tant d'habileté par MM. Deville et Troost, la densité limite aurait pu être fixée d'une manière indirecte par l'étude des capacités. Avec cette densité, les formules (56) et (110) donnent pour $h = 0,76$

$$v + c_0 v_0 = 0,348711\,(1 + \alpha_1 t)$$

et, si on substitue les volumes 1,44122 et 1,67029 (*) trouvés pour le kilogramme de vapeur de soufre à 860 et à 1040 degrés, on obtient deux équations qui donnent

(131) $\alpha_1 = 0,0036495$ et $c_0 v_0 = 0,001955$;

par suite la formule générale devient

(132) $v + 0,001955 = 0,348711\,(1 + 0,0036495\,t)$.

En y faisant $t = 0$ on en tire $v_0 = 0,346756$, et, comme $c_0 v_0$ est connu,

$$c_0 = 0,005638;$$

mais cette valeur du covolume ne pourrait devenir certaine que si les densités à 860 et à 1040 degrés étaient

(*) Je conserve constamment trop de chiffres décimaux dans les calculs pour éviter les *accumulations d'erreurs*, sachant bien qu'on ne peut compter sur les derniers.

connues avec un plus grand nombre de chiffres. L'équation (132) donne, pour $t = 500$ degrés, $v = 0,983$; tandis que le volume trouvé par M. Dumas est seulement $0,329$. Il est impossible d'attribuer une différence si considérable aux erreurs d'expériences; on ne peut pas davantage supposer fausses à ce degré les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, surtout si l'on remarque que la vapeur de soufre à 500 degrés ne pèse pas plus que l'air à 0 degré sous 2,35 atmosphères, et que le travail interne doit y être par conséquent à peu près négligeable. Il est évident que dans la production de ce phénomène, la continuité manque; la vapeur de soufre sous la pression atmosphérique et à une température inconnue, comprise entre 500 et 860 degrés, change d'état; elle triple de volume pour un changement négligeable Δt dans la température (*); le soufre à 3 atomes devient soufre à 1 atome, et, comme la démonstration des formules relatives aux changements d'état a été faite à un point de vue très-général, elles s'appliquent à cette seconde vaporisation aussi bien qu'à la première. Les données précises manquant même pour le soufre pris ici comme exemple, on peut se borner à une approximation moindre que précédemment, et, au lieu de représenter, pour un espace qui s'étendrait de part et d'autre de t_1, la chaleur latente par

$$(133) \qquad L = L_1 - A(t - t_1),$$

il suffit de faire $L = L_1$ dans (106) et de remplacer v par $0,348711(1 + \alpha t)$ (132). Comme x est le tiers de v, il vient

$$\frac{h'}{h} = \frac{3EL_1}{2 \times 0,348711 P} \cdot \frac{\alpha}{(1 + \alpha t)^2},$$

et, en intégrant,

$$(134) \qquad \log_n \frac{h_1}{h_2} = \frac{3E\alpha L_1 (t_1 - t_2)}{2 \times 0,348711 P (1 + \alpha t_1)(1 + \alpha t_2)}.$$

(*) Cette idée a été émise par M. Deville dans une leçon professée à la Société Chimique de Paris, le 17 février 1860, p. 29.

Soit t_1 la température à laquelle s'effectue la seconde vaporisation sous une atmosphère et t_2 sous une demi-atmosphère; on ne s'éloignera pas beaucoup de la vérité en prenant $(1+\alpha t_1)(1+\alpha t_2) = 12$, et on a pour valeur suffisamment approchée

$$L_1(t_1 - t_2) = 12542.$$

Si $L_1 \leq 35$, on a $t_1 - t_2 \geq 360$, et comme t_1 est moindre que 860, il en résulte que t_2 est inférieure à 500 degrés. La chaleur de première vaporisation est 84 degrés; on ne peut guère douter qu'elle soit inférieure à 35 dans la seconde vaporisation où la substance passe seulement de l'état gazeux à un état gazeux plus avancé, et il me paraît presque certain qu'en opérant sous une demi-atmosphère à 500 degrés, M. Dumas aurait trouvé la même densité que MM. Deville et Troost. Quoique la seconde vaporisation n'ait pas lieu à 500 degrés sous la pression ordinaire, le fait de la dissociation de l'acide carbonique dans l'acide carbonique observé par M. Deville doit faire présumer que la vapeur à trois atomes peut contenir dans ces circonstances de la vapeur à un atome capable d'en diminuer un peu la densité, comme la vapeur d'eau diminue celle de l'air qui n'a pas été complétement desséché; mais l'égalité presque parfaite du nombre 6,654 trouvé par M. Dumas, dont l'autorité est si grande, et de la densité calculée $96 \times 0,0693 = 6,653$ montre que cette cause d'erreur est négligeable; il n'en serait point ainsi sans doute à une température beaucoup plus voisine de celle où se produit le changement d'état.

71. La seconde formule se déduit aisément de (103) en y supposant invariable pour une première approximation la différence $C'_a - C'_p$, et en déterminant la constante par l'hypothèse $t = 0$; cela donne

$$(135) \qquad L = L_0 - (C'_a - C'_p)\frac{1+\alpha t}{\alpha}\log(1+\alpha t).$$

Il sera commode dans les applications de prendre pour o la température située à peu près au milieu de l'espace à étudier, ce qui exige, si le point de départ nouveau est 700 degrés par exemple, qu'on fasse $\alpha = \frac{0,003645}{1 + 0,003645 \times 700}$.

CHANGEMENTS D'ÉTAT CHIMIQUE.

72. Comme exemples de changement d'état chimique, je considérerai l'acide carbonique se résolvant par la chaleur en oxyde de carbone et oxygène; puis la vapeur d'eau se décomposant d'une manière complète. Pour cette dernière substance la correction à faire subir à la capacité en raison de l'inégalité de α_1 et de α est négligeable; pour la première il n'en est pas ainsi, la valeur $C'_1 = 0,2106$ (n° 40) se trouve augmentée par là de 0,0016 et devient 0,2122. M. Regnault a fait connaître la capacité effective aux diverses températures, et c'est à 91 degrés environ qu'elle atteint ce chiffre; au-dessous elle lui est inférieure, au-dessus elle le surpasse. Il en résulte (n° 37) que la combinaison devient de plus en plus intime à mesure que la température s'élève sous la pression atmosphérique jusqu'à 91 degrés, tandis qu'au delà commence la décomposition graduelle. Les capacités vraies sont indépendantes du volume (n° 23); si on connaissait leur expression en fonction de la température et par suite celle de C'_1, et si la formule de M. Regnault pour la capacité effective C' s'étendait jusqu'aux températures très-élevées, l'équation

$$(136) \qquad \int_{91}^{t} (C' - C'_1)\,dt = 1564,$$

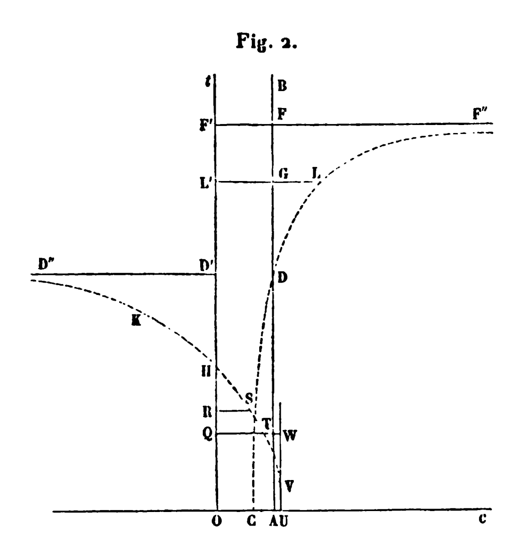
où 1564 indique la chaleur totale de décomposition, donnerait la température à laquelle on n'a plus qu'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone, Mais il se peut que le phénomène manque de continuité, qu'à un certain moment une élévation de température négligeable achève la décomposition; enfin qu'il y ait, selon l'expression si bien

choisie par M. Deville, *un changement d'état chimique*. A ce moment $C' - C'_t$ devient énorme, et le produit de cette différence par Δt est ce qu'on nomme *chaleur latente* ou *chaleur de décomposition*, suivant qu'il s'agit d'un changement d'état physique ou chimique.

73. Nous sommes donc en présence de deux hypothèses, et, comme les changements de densité observés jusqu'ici par expériences ne se sont point montrés graduels de manière à lier, au moins à peu près, la densité après la décomposition avec la densité primitive par la loi de Gay-Lussac et celle des covolumes, j'admettrai de suite la seconde, qui me paraît seule pouvoir être conciliée avec les faits; il est facile de s'en faire une idée plus nette à l'aide d'une représentation graphique que j'appliquerai à la vapeur d'eau.

Soit (*fig.* 2) OC l'axe des capacités et Ot celui des tem-

Fig. 2.



pératures. Si nous considérons un kilogramme de vapeur d'eau, sa capacité vraie sera la même avant et après la décomposition, indépendante du volume, n° 23 et d'après

les expériences de M. Regnault, et la formule (74) sensiblement indépendante de la température; à cela près d'une légère différence dans le travail externe, il en sera de même (75) de C'_1, qu'on pourra représenter par la ligne AB à peu près droite, au moins dans sa partie inférieure qui correspond aux températures employées par ce savant. Quant à la ligne CDF″ des capacités effectives, elle sera d'abord plus rapprochée de l'axe des températures, puisque C' est inférieur à C'_1 (n° 40); elle coupera AB en un point D déterminé par la température OD′ où la combinaison est maximum, laquelle est plus élevée, mais analogue à 91 degrés pour l'acide carbonique. Ensuite la ligne CDF″ s'écartera de plus en plus de l'axe des températures, pour devenir enfin asymptote de la parallèle F′F″ à l'axe des capacités, menée par le point F′ correspondant à la température OF′ de décomposition totale. La chaleur totale de décomposition est représentée par la surface DFF″, de sorte qu'on a

$$(137) \qquad \int_{OD'}^{OF'} (C' - C'_1)\, dt = DFF''.$$

74. Actuellement, considérons un kilogramme de gaz tonnant. Aux basses températures, sa capacité effective est sans doute la même que si les gaz étaient séparés et se confond par conséquent, au moins à fort peu près, avec celle que donne le calcul; mais si on chauffe jusqu'à une certaine température OH où l'explosion a lieu, elle devient négative, puisque la température s'élève ensuite sans chaleur venue du dehors, et cela tient à ce que la combinaison, qui devient de plus en plus intime, produit à chaque instant plus de chaleur qu'il n'en faut pour cette élévation de température; de là cette action si brusque, qu'on est tenté de considérer les combinaisons comme un phénomène qui n'offre rien de graduel. La courbe HKD″ devient enfin asymptote de la parallèle D′D″ à l'axe des capacités qui correspond à la température de combinaison maximum. Si OL′

désigne la température finale, on a, d'après le principe de l'équivalence,

(138) $$\text{surface } HD'D'' = \text{surface } D'DLL',$$

et, à ce point, il y a un commencement de décomposition qui disparaît lorsqu'on refroidit jusqu'à la température OD'.

Au-dessous de la température OH, il me paraît extrêmement probable que les deux parties UV et HKD'' de la courbe des capacités effectives du gaz tonnant se raccordent par un trait continu HV, et cela permet de prédire deux faits qu'on pourra vérifier, je l'espère, au moins pour certains gaz.

1° Si on élève la température des deux gaz séparés jusqu'à la valeur OQ, par exemple, puis qu'on les mêle, il y aura un léger commencement de combinaison et production d'une quantité de chaleur VTW, qui élèvera la température jusqu'à OR, de telle sorte qu'on ait

(139) $$\text{surface } TVW = \text{surface } RSTQ;$$

ainsi, *à des températures convenablement choisies, eu égard à la pression, le mélange de deux gaz qui tendent à se combiner produit une élévation de température.*

2° Si la température OQ des deux gaz séparés est suffisamment élevée pour qu'on ait

(140) $$\text{surface } TVW > \text{surface } HQT,$$

le mélange produira la combinaison brusque, c'est-à-dire qu'*on peut produire une détonation en mêlant deux gaz pris à une température inférieure à celle qui serait nécessaire pour produire cet effet si le mélange avait eu lieu à froid* (*).

(*) Nous nous proposons, M. Malaguti et moi, d'essayer d'obtenir ces deux résultats au moyen de quelques mélanges gazeux, en particulier au moyen du bioxyde d'azote et de l'oxygène, en employant des changements de température ou de pression, ou en faisant varier ces deux circonstances.

Le principe de l'équivalence appliqué à la question actuelle exige que la chaleur totale de décomposition égale la chaleur totale de combinaison, et on a en négligeant AU, c'est-à-dire en confondant UV avec AB,

(141) $$\text{surface VDD}'' = \text{surface DFF}''.$$

75. A chaque température correspondent deux états chimiques et deux capacités effectives distinctes QT et QW, par exemple pour la température OQ; dans le premier de ces deux états la combinaison est à peine commencée, tandis que dans le second elle est presque maximum. Le passage de l'un de ces états à l'autre est accompagné d'un très-grand travail chimique qui n'est pas indépendant de la température primitive, mais les différences sont ordinairement négligeables en comparaison de la quantité mesurée. C'est pour cela que j'ai pu, dans mon précédent Mémoire, donner la loi des quantités de chaleur dues aux combinaisons chimiques, quoique l'on ne sache point encore déterminer avec précision les circonstances dans lesquelles cette loi s'applique.

76. Les formules (134) et (135) s'appliquent à la décomposition des substances gazeuses par un changement de température et de pression. Si l'on fait dans (134) $h_2 = 760$, $t_2 = 2000$, température présumée de la décomposition complète sous la pression atmosphérique, $t_1 = 1000$ et $L_1 = 3829$, chaleur totale de décomposition, on trouve $h_1 = 0,17$. Un résultat si faible indiquerait que la dissociation à 1000 degrés est inappréciable, ce qui est contraire à l'expérience. Le nombre 3829, seul incertain, est d'ailleurs trop grand à cause de la décomposition graduelle qui accompagne l'élévation de température; en le rendant trois fois moindre, on trouve pour h_1 une valeur 0,52 encore beaucoup trop faible, et il demeure prouvé que L_1 est une faible fraction [illegible] chaleur totale de décomposition; par suite, à des [illegible]atures élevées, la capacité effective de la vapeur [illegible]porte beaucoup sur la capacité calculée. Des ré-

flexions analogues s'appliquent probablement à la seconde vaporisation du soufre.

PASSAGES DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE.

77. Les formules (103), (104), (105), (106) ont été établies d'une manière générale; elles s'appliquent aussi bien au passage de l'état solide à l'état liquide qu'au passage de l'état liquide à l'état gazeux; mais il ne faut pas oublier que leur démonstration suppose *négligeable* la variation de température pendant laquelle s'effectue le changement d'état, ce qui n'a pas toujours lieu dans les solides dont certains se ramollissent peu à peu au lieu de se liquéfier brusquement. Les données expérimentales ne permettent jusqu'à présent que très-peu de vérifications, et la recherche de la valeur approchée de h en fonction de t n'offre pas assez d'intérêt pour que je m'y arrête; elle n'est d'ailleurs pas difficile. Je donnerai seulement, d'après M. William Thomson, le calcul de la dérivée de la tension maximum en atmosphères pour la glace à 0 degré et sous la pression ordinaire. Le volume est 0,001087; celui de l'eau est 0,001 et l'on a $L = 79,06$; la substitution dans la formule (106) donne

$$\begin{aligned} \log E &= 2,64048 \\ \log \alpha &= \bar{3},56170 \\ \log L &= 1,89796 \\ C^t \log P &= \bar{5},98578 \\ C^t \log(x - v) &= 4,06048 \\ \hline \log\left(-\frac{h'}{0,76}\right) &= 2,14640 \end{aligned}$$

Ainsi, pour que le point de fusion de la glace soit abaissé de 1 degré, il faut que la pression croisse d'environ 140 atmosphères, et en prenant l'inverse de $-\frac{h'}{0,76}$, on voit que, si la pression passe de 1 atmosphère à 2, le point de fusion

est abaissé de $0^{\circ},007$. M. Thomson ne s'est pas borné à l'application théorique, il a constaté par expériences que sous les pressions $8^{atm},1$ et $16^{atm},8$, le point de fusion est à $-0^{\circ},059$ et $-0^{\circ},129$, ce qui donne bien une variation de $0^{\circ},007$ par atmosphère.

78. La formule (105) contient deux capacités dont les définitions précises ont été données dans le n° 48; elles ne sont réellement pas connues; par exemple, pour la glace prise avant et après sa fusion, on doit considérer ici les quantités de chaleur correspondant à la variation de température de 1 degré accompagnée d'un accroissement de pression de 140 atmosphères et non sous pression constante. Si ces capacités différaient peu, ce qui n'est pas du tout certain, des capacités à pression constante 1 et 0,504, on aurait à -1 degré, c'est-à-dire sous 140 atmosphères, par substitution dans (105),

$$L' = 0,724,$$

ce qui donnerait pour la diminution de chaleur latente produite par un accroissement de pression d'une seule atmosphère

0,0052 calorie.

En continuant cette confusion des capacités qui ne deviendra légitime que si on prouve par expériences qu'elles diffèrent très-peu les unes des autres, et en les supposant constantes pour une première approximation, (103) donne

$$(142)\qquad D = L_0(1+\alpha t) + (C'_p - C'_a)\frac{1+\alpha t}{\alpha}\log_n(1+\alpha t).$$

Mais une telle formule doit inspirer d'autant moins de confiance, jusqu'à ce qu'elle ait subi un contrôle expérimental, qu'on a vu précédemment, pour le passage de l'état liquide à l'état de vapeur, que C'_p diffère beaucoup de la capacité à pression constante et a même dans certains cas une valeur négative.

SUR LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SILICIQUE ET D'AUTRES ACIDES COLLOÏDES;

PAR M. TH. GRAHAM.

Les notions usuelles sur la solubilité des corps reposent principalement sur l'observation des sels cristallins, et s'appliquent très-imparfaitement à la classe des substances colloïdes. L'acide silicique hydraté, par exemple, à l'état soluble est, à parler justement, un corps liquide, comme l'alcool, se mélangeant à l'eau en toutes proportions. Nous ne pouvons donc parler des degrés de solubilité de cet acide, comme des degrés de solubilité d'un sel, à moins qu'il ne s'agisse de l'acide silicique gélatineux. La gelée d'acide silicique au moment de sa préparation peut contenir plus ou moins d'eau combinée, et paraît être soluble en raison de son degré d'hydratation. Une gelée contenant 1 pour 100 d'acide silicique donne avec l'eau froide une solution contenant environ 1 partie d'acide silicique pour 5000 parties d'eau; une gelée contenant 5 pour 100 d'acide silicique fournit une solution contenant à peu près 1 partie d'acide pour 10 000 parties d'eau. Une gelée moins hydratée est encore moins soluble; enfin la gelée rendue anhydre se présente sous la forme de masses blanches gommeuses qui paraissent absolument insolubles, comme la poudre légère d'acide silicique qu'on obtient en desséchant une gelée chargée de sels dans une analyse ordinaire d'un silicate.

La liquidité de l'acide silicique n'est affectée que par un changement permanent (coagulation ou pectisation), par lequel l'acide passe à l'état gélatineux ou pecteux, et perd la faculté de se mélanger avec l'eau. La liquidité est permanente en proportion du degré de dilution de l'acide silicique, et paraît être favorisée par une basse température. Un acide silicique liquide à 10 ou 12 pour 100 se pectise spontanément en quelques heures à la température ordinaire, et immédiatement quand on la chauffe. Un liquide à 5 pour 100 peut se conserver cinq ou six jours; un liquide à 2 pour 100 deux ou trois mois, et un liquide à 1 pour 100 ne s'est pas pectisé au bout de deux ans. Il est probable que les solutions étendues de 0,1 pour 100 et au-dessous sont presque inaltérables par le temps, d'où la possibilité de l'existence de l'acide silicique soluble dans la nature. J'ajouterai cependant qu'aucune solution, faible ou concentrée, de l'acide silicique dans l'eau n'a montré aucune tendance à déposer des cristaux, mais fournit toujours par la dessiccation un hyalite colloïde vitreux. La formation, si fréquente dans la nature, des cristaux de quartz à une basse tem-

pérature reste donc un mystère. Je ne puis que supposer que ces cristaux se déposent avec une lenteur excessive de solutions extrêmement étendues d'acide silicique. La dilution affaiblit sans contredit le caractère colloïdal des substances, et peut, par conséquent, favoriser le développement de leur tendance à cristalliser, surtout dans le cas où le cristal une fois formé est complétement insoluble comme celui du quartz

La pectisation de l'acide silicique liquide est favorisée par le contact avec des corps solides en poudre. En présence du graphite pulvérisé, qui n'exerce aucune action chimique, la pectisation de l'acide silicique à 5 pour 100 s'effectue en une heure ou deux, et celle de l'acide à 2 pour 100 en deux jours. On observa pendant la formation de la gelée à 5 pour 100 une élévation de température de 1°,1 (centigrade).

La pectisation définitive de l'acide silicique est précédée d'un épaississement graduel du liquide lui-même. Le passage des liquides colloïdes à travers un tube capillaire est toujours lent, comparativement au passage des solutions cristalloïdes, de sorte qu'on peut employer un tube capillaire comme colloïdoscope. Avec un liquide colloïde de viscosité croissante, tel que l'acide silicique, on peut constater de jour en jour la difficulté de plus en plus grande qu'il éprouve à traverser le colloïdoscope. Au moment de se gélatiniser, l'acide silicique coule à la manière d'une huile.

Un caractère dominant des colloïdes, c'est la tendance de leurs particules à adhérer les unes aux autres, à s'agréger et à se contracter. Cette idio-attraction est démontrée par l'épaississement graduel du liquide, et en se développant aboutit à la pectisation. Dans la gelée elle-même, cette contraction particulière ou *synœresis* se continue en amenant la séparation de l'eau et la division de la masse en caillot et en sérum ; elle se termine par la production d'une masse dure pierreuse, de structure vitrée et qui peut être anhydre ou presque anhydre, quand on permet à l'eau de s'échapper par évaporation. La *synœresis* intense de la colle de poisson desséchée dans un plat de verre sur l'acide sulfurique dans le vide fait que la gélatine en se contractant déchire et emporte avec elle la surface du verre. Le verre lui-même est un colloïde et l'adhésion des colloïdes entre eux paraît plus puissante qu'entre colloïde et cristalloïde. La gélatine desséchée, ainsi qu'il vient d'être dit, sur des plaques de spath d'Islande et de mica, n'adhéra pas à la surface cristalline, mais se détacha par la dessiccation. On sait qu'il est imprudent de laisser en contact immédiat des plaques de verre poli, à cause du danger d'une adhésion permanente entre les surfaces. L'adhésion entre eux de fragments d'acide phosphorique glacial est un vieil exemple de *synœresis* colloïdale.

(songe que l'état colloïdal des corps est le résultat d'une

attraction et d'une agrégation particulières de leurs molécules, propriétés dont la matière n'est jamais entièrement dépourvue, mais qui sont beaucoup plus marquées dans certaines substances que dans d'autres, on n'est pas surpris de voir les caractères colloïdaux s'étendre en sens opposé d'un côté jusque parmi les liquides, de l'autre parmi les solides. Ces caractères se manifestent dans la viscosité des liquides et dans la mollesse et l'adhérence de certains corps cristallins. Le métaphosphate de soude, après sa fusion par la chaleur, est un vrai verre ou colloïde; mais quand on maintient ce verre pendant quelques minutes à quelques degrés au-dessous de son point de fusion, il prend une structure cristalline sans perdre sa transparence. Malgré ce changement, le sel a conservé sa faible diffusibilité ainsi que d'autres caractères d'un colloïde. L'eau à l'état de glace a déjà été citée comme exemple d'une semblable forme intermédiaire, à la fois colloïde et cristalline et susceptible, comme colloïde, d'adhésion entre ses parties, et de réunion ou de « regélation. »

Il est inutile de revenir ici sur la pectisation si facile de l'acide silicique liquide au moyen des sels alcalins, y compris quelques-uns d'une très-faible solubilité, tels que le carbonate de chaux. Il suffit de mentionner que la présence du carbonate de chaux dans l'eau a été trouvée incompatible avec la coexistence de l'acide silicique soluble, jusqu'à ce que la proportion de ce dernier ait été réduite à près de 1 pour 10 000 parties d'eau.

Certains liquides diffèrent des sels en ce qu'ils n'exercent que peu ou point d'influence pectisante sur l'acide silicique liquide. Mais d'un autre côté aucun des liquides auxquels nous faisons allusion ne paraît favoriser la préservation de la fluidité d'un colloïde, pas plus en tout cas que ne le ferait l'addition de l'eau. Parmi ces substances inactives se trouvent les acides chlorhydrique, nitrique, acétique et tartrique, le sirop de sucre, la glycérine et l'alcool. Mais tous ces liquides et beaucoup d'autres montrent une relation importante avec l'acide silicique, et qui n'a aucune analogie avec l'action pectisante des sels. Ils sont susceptibles de déplacer l'eau de combinaison de l'acide silicique hydraté, que cet hydrate soit à l'état liquide ou qu'il soit à l'état gélatineux, et de donner ainsi de nouveaux produits de substitution.

On obtient un composé liquide d'alcool avec l'acide silicique en ajoutant de l'alcool à de l'acide silicique aqueux, en employant ensuite des moyens convenables pour éliminer l'eau du mélange. A cet effet, on peut placer le mélange renfermé dans une capsule au-dessus de carbonate de potasse sec ou de chaux vive, sous le récipient d'une machine pneumatique, ou bien on peut suspendre dans un vase rempli d'alcool un sac dialyseur de papier parchemin contenant le mélange d'alcool, d'eau et d'acide silicique : l'eau se diffuse en laissant

dans le sac un liquide composé uniquement de l'alcool et de l'acide silicique. Une précaution à prendre, c'est de ne pas laisser la proportion d'acide silicique dépasser 1 pour 100 de la solution alcoolique, autrement il pourrait se gélatiniser pendant l'expérience. S'il m'est permis de distinguer les hydrates liquide et gélatineux d'acide silicique par les termes de formation irrégulière : *hydrosol* et *hydrogel* d'acide silicique, les deux substances alcooliques correspondantes qui viennent d'être mentionnées pourront être désignées comme l'*alcosol* et l'*alcogel* de l'acide silicique.

L'alcosol de l'acide silicique, contenant 1 pour 100 de ce dernier, est un liquide incolore qui ne donne aucun précipité par l'addition de l'eau ou des sels, ni par le contact avec les poudres insolubles, probablement à cause de la faible proportion de l'acide silicique contenue dans la solution. On peut le faire bouillir et l'évaporer sans l'altérer, mais il se gélatinise par une légère concentration. L'alcool est retenu avec moins de force dans l'alcosol de l'acide silicique, que l'eau n'est retenue dans l'hydrosol, mais avec une énergie variable ; une petite portion de l'alcool se trouve si fortement combinée, qu'il se charbonne lorsqu'on distille rapidement à une haute température la gelée provenant de l'alcosol. On ne trouve pas une trace d'éther silicique dans aucun des composés de cette classe. La gelée brûle aisément à l'air en laissant tout l'acide silicique sous forme de cendre blanche.

On prépare facilement l'alcogel, ou composé solide, en plaçant des masses d'acide silicique gélatineux, contenant 8 ou 10 pour 100 de l'acide sec, dans l'alcool absolu et en changeant plusieurs fois celui-ci jusqu'à ce que l'eau de l'hydrogel soit complétement remplacée par l'alcool. L'alcogel est en général un peu opalin, et a la même apparence que l'hydrogel, dont il conserve à peu près le volume primitif. Voici la composition d'un alcogel préparé avec soin en partant d'un hydrogel renfermant 9,35 pour 100 d'acide silicique :

Alcool................	88,13
Eau..................	0,23
Acide silicique.........	11,64
	100,00

En contact avec l'eau, l'alcogel se décompose peu à peu ; l'alcool se sépare par diffusion, et est remplacé par de l'eau, de sorte qu'il se reproduit un hydrogel.

De plus, l'alcogel peut devenir le point de départ dans la préparation d'un grand nombre d'autres gelées de substitution ayant une tution analogue ; la seule condition qui paraisse indispensable, que le nouveau liquide puisse se mélanger avec l'alcool, c'est-à- ces deux corps soient diffusibles entre eux. On a ainsi pré-

paré des combinaisons d'acide silicique avec l'éther, la benzine et le bisulfure de carbone. De même, en partant de l'éthérogel, on peut obtenir une nouvelle série de gelées siliciques, contenant des fluides solubles dans l'éther, comme par exemple les huiles fixes.

La préparation du composé de *glycérine* avec l'acide silicique est facilitée par la fixité de cette substance. Quand on plonge de l'acide silicique hydraté dans la glycérine et qu'on le fait bouillir ensuite dans le même liquide, il passe de l'eau à la distillation sans qu'il y ait aucun changement dans l'apparence de la gelée, si ce n'est que de légèrement opaline qu'elle était, elle devient complétement incolore, et qu'elle cesse d'être visible tant qu'elle est couverte par le liquide. Mais une portion de l'acide silicique se dissout, et il se forme un *glycérosol,* en même temps qu'une gelée glycérique. Le glycérogel, préparé au moyen d'un hydrate à 9,35 pour 100 d'acide silicique, fournit par la combustion les nombres suivants :

Glycérine.............	87,44
Eau...................	3,78
Acide silicique..........	8,95
	100,17

Le glycérogel est un peu moins volumineux que l'hydrogel primitif. Quand on soumet une gelée glycérique à l'action de la chaleur, elle n'entre pas en fusion, mais la totalité de la glycérine distille et une légère décomposition a lieu vers la fin de l'expérience.

La combinaison avec l'acide sulfurique, le *sulfogel*, est également intéressante à cause de la facilité de sa formation, et de la complète substitution de l'eau contenue dans l'hydrogel primitif. Il n'est pas nécessaire de subdiviser la masse d'acide silicique hydraté, pourvu qu'on la place d'abord dans de l'acide sulfurique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau, puis qu'on la traite peu à peu par des acides plus forts, jusqu'à ce qu'enfin on la mette en contact avec l'huile de vitriol concentrée. Le sulfogel est plus pesant que celle-ci, et on peut le distiller avec un excès d'acide pendant des heures, sans qu'il perde sa transparence et son caractère gélatineux. Il est toujours un peu moins volumineux que l'hydrogel correspondant, mais à l'œil il paraît ne pas perdre plus de $\frac{1}{5}$ ou $\frac{1}{6}$ du volume primitif. Ce sulfogel est transparent et incolore. Quand on chauffe fortement un sulfogel en vase ouvert, on observe que la dernière portion de l'acide sulfurique monohydraté en combinaison exige pour leur expulsion une température plus élevée que celle du point d'ébullition de l'acide. Tout l'acide silicique reste alors à l'état d'une masse blanche, opaque, poreuse, semblable à la pierre ponce. Un sulfogel mis en contact avec l'eau se décompose rapidement, en reproduisant l'hydrogel primitif.

Il ne paraît pas qu'aucune combinaison permanente d'acide sulfurique et silicique se forme dans ces circonstances. Un sulfogel placé dans de l'alcool donne naissance au bout de quelque temps à un alcogel pur. Des gelées analogues d'acide silicique se forment aisément avec les monohydrates d'acide nitrique, acétique, formique, et sont toutes parfaitement transparentes.

La production des combinaisons d'acide silicique qu'on vient de décrire indique dans les colloïdes la possession d'un plus vaste champ d'affinités qu'on ne serait porté à le croire. Les colloïdes organiques sont probablement doués de pouvoirs aussi étendus de combinaison; ce qui peut présenter quelque intérêt au point de vue physiologique. La faculté que possède une masse d'acide silicique gélatineux d'approprier l'alcool et même l'oléine à la place de l'eau de combinaison, sans désintégration et sans changement de forme, expliquera peut-être la pénétration de la matière albumineuse des membranes par les corps gras et autres substances insolubles, qui paraît avoir lieu pendant la digestion des aliments. Les composés fluides de l'acide silicique sont plus remarquables encore et plus féconds en idées nouvelles. Le composé alcoolique fluide rend plus probable l'existence d'une combinaison du colloïde albumine avec l'oléine, soluble aussi et capable de circuler dans le sang.

La faiblesse de l'attraction qui unit deux substances appartenant à des classes physiques différentes, un colloïde et un cristalloïde, est un sujet digne d'attention. Quand on place une semblable combinaison dans un liquide, la puissance plus grande de diffusion propre au cristalloïde peut le séparer du colloïde. Prenons par exemple l'acide silicique; l'eau de combinaison (un cristalloïde) abandonne l'acide (un colloïde) pour se diffuser dans l'alcool; et si l'on change plusieurs fois l'alcool, la totalité de l'eau se sépare, tandis que l'alcool (autre cristalloïde) se substitue à l'eau de combinaison de l'acide silicique. Le liquide en excès (l'alcool dans le cas actuel) prend possession entière de l'acide silicique. L'expérience se trouve renversée quand on met un alcogel en contact avec un volume considérable d'eau. L'alcool se sépare du composé à cause de l'occasion qu'il rencontre de se diffuser dans l'eau, et l'eau, qui est maintenant le liquide en excès, reste en possession de l'acide silicique. De pareils changements sont des exemples frappants de l'influence prédominante de la masse.

Même les combinaisons de l'acide silicique avec les alcalis cèdent à la force décomposante de la diffusion. La combinaison d'acide silicique avec 1 ou 1 pour 100 de soude est une solution colloïdale, qui, placée dans un dialyseur au-dessus de l'eau dans le vide, pour évaluer l'acide carbonique, subit une décomposition graduelle. La soude se diffuse lentement à l'état caustique, et donne le précipité ordinaire

d'oxyde brun d'argent quand on ajoute le nitrate de cette base à la solution.

La pectisation de l'acide silicique liquide et de beaucoup d'autres colloïdes s'effectue par le contact de quantités minimes de sels, d'une manière qu'on ne s'explique pas clairement. En revanche, l'acide gélatineux peut de nouveau se liquéfier et recouvrer toute son énergie par le contact avec une assez faible quantité d'alcali. Ce dernier changement est graduel : une partie de soude caustique, dissoute dans 10000 parties d'eau, liquéfie 200 parties d'acide silicique (estimé comme sec) en soixante minutes à 100 degrés centigrades. L'acide stannique gélatineux se liquéfie aussi très-aisément, même à la température ordinaire, sous l'influence d'une petite quantité d'alcali. On peut aussi, après avoir liquéfié le colloïde gélatineux, en séparer de nouveau l'alcali par la diffusion dans l'eau sur le dialyseur. Dans ces circonstances on peut envisager la dissolution de ces colloïdes comme analogue à la dissolution des colloïdes organiques insolubles qu'on observe dans la digestion animale, avec cette différence que dans le cas actuel le dissolvant n'est pas acide, mais alcalin. On peut représenter l'acide silicique liquide comme le « peptone » de l'acide silicique gélatineux ; de même on peut désigner la liquéfaction de celui-ci par une trace d'alcali comme la *peptisation* de la gelée. Les gelées pures d'alumine, de peroxyde de fer et d'acide titanique, préparées par la dialyse, se rapprochent davantage de l'albumine, puisqu'elles se peptisent au moyen de quantités minimes d'acide chlorhydrique.

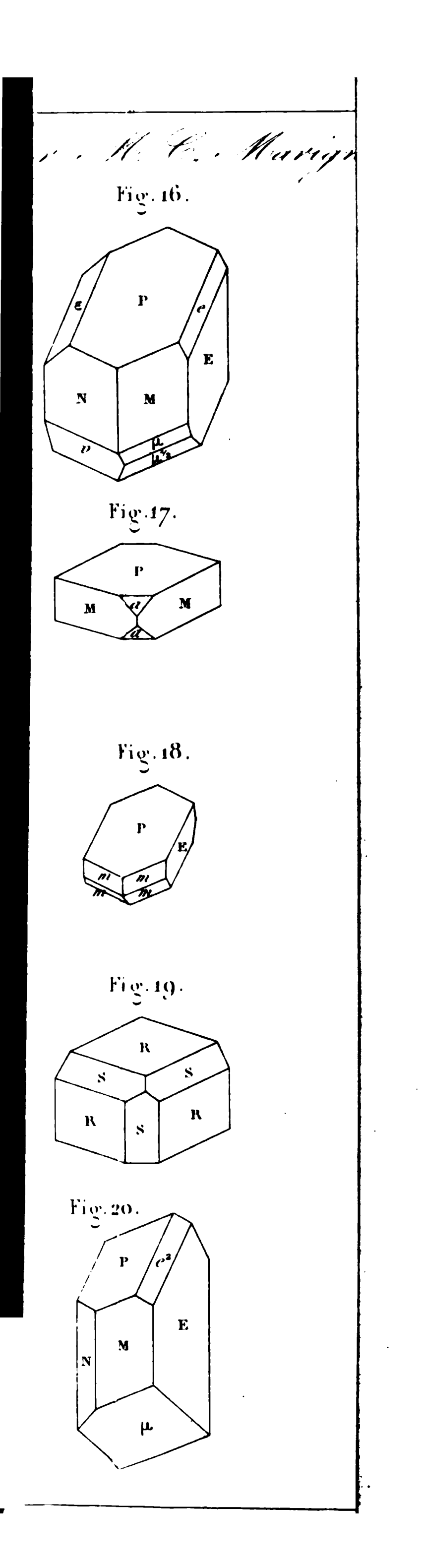
Acides stannique et métastannique liquides. — L'acide stannique liquide se prépare en dialysant le bichlorure d'étain additionné d'alcali, ou en dialysant le stannate de soude auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas il se forme d'abord une gelée sur le dialyseur ; mais à mesure que les sels se diffusent, la gelée se peptise de nouveau, grâce à la petite quantité d'alcali libre en présence ; celui-ci peut à son tour être séparé par une diffusion prolongée, qu'on facilite par quelques gouttes de teinture d'iode.. L'acide stannique liquide se convertit par l'action de la chaleur en acide métastannique liquide. Ces deux acides se distinguent par la facilité avec laquelle ils se laissent pectiser par une quantité minime d'acide chlorhydrique aussi bien que par les sels.

L'acide stannique liquide se prépare en dissolvant, sans l'aide de la chaleur, l'acide titanique gélatineux dans une petite quantité d'acide chlorhydrique et en maintenant le liquide pendant plusieurs jours sur le dialyseur. Le liquide ne doit pas contenir plus de 1 pour 100 d'acide titanique, autrement il se gélatinise spontanément ; mais il paraît plus stable quand il est étendu. L'acide titanique et les acides stannique et métastannique gélatineux fournissent la même série de

composés avec l'alcool, etc., que ceux qu'on obtient avec l'acide silicique.

Acide tungstique liquide. — L'obscurité qui a régné si longtemps sur l'acide tungstique s'est dissipée par l'examen dialytique. C'est, en effet, un colloïde remarquable qu'on ne connaissait jusqu'ici que sous la forme pecteuse. On prépare l'acide tungstique liquide en ajoutant avec précaution à une solution de tungstate de soude à 5 pour 100 une quantité suffisante d'acide chlorhydrique étendu pour neutraliser l'alcali, et en plaçant le liquide qui en résulte sur le dialyseur. Au bout de trois jours environ on a l'acide pur, avec une perte d'environ 20 pour 100, tandis que les sels se sont entièrement séparés par diffusion. Il est remarquable que l'acide *purifié* ne se pectise pas sous l'influence des acides ou des sels, même à la température de l'ébullition. Évaporé à sec, il se présente, comme la gomme ou la gélatine, sous la forme d'écailles vitreuses et transparentes, qui adhèrent quelquefois assez fortement à la surface de la capsule pour en détacher des portions. On peut le chauffer jusqu'à 200 degrés centigrades sans qu'il perde sa solubilité ou qu'il passe à l'état pecteux; mais à une température voisine du rouge, il subit un changement moléculaire en perdant 2,42 pour 100 d'eau. Quand on ajoute de l'eau à l'acide tungstique non altéré, il devient pâteux et adhésif comme la gomme, et il forme avec un quart de son poids un liquide tellement dense, que le verre nage à sa surface. La solution fait effervescence avec le carbonate de soude et donne un sel blanc cristallin. La saveur de l'acide tungstique dissous dans l'eau n'est ni métallique ni acide, mais plutôt amère et astringente. Des solutions tungstiques contenant 5, 20, 50, 66,5 et 79,8 pour 100 d'acide sec possèdent les densités suivantes à 19 degrés : 1,0475, 1,2168, 1,8001, 2,396 et 3,243. La solution étendue d'acide tungstique paraît incolore, mais elle devient verdâtre par la concentration. L'acide silicique liquide n'est plus susceptible de se pectiser après avoir été mélangé à de l'acide tungstique, phénomène qui se relie sans doute à la formation des composés doubles de ces acides décrits dernièrement par M. Marignac.

L'*acide molybdique* n'a été connu jusqu'ici, de même que l'acide tungstique, que sous la forme insoluble. Le molybdate de soude cristallisé, dissous dans l'eau, se décompose sur le dialyseur par une addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique sans qu'il y ait précipitation. Après une diffusion de plusieurs jours, à peu près 60 pour 100 de l'acide molybdique restent à l'état pur. Cette solution est pure, jaune, astringente au goût, acide aux papiers réactifs, et fait effervescence avec les carbonates.


Fig. 16.
P
g
e
E
N
M
v
μ
Fig. 17.
P
M
a
M
a
Fig. 18.
P
E
m
m
m
m
Fig. 19.
R
S
S
R
S
R
Fig. 20.
P
E
M
N
μ

MÉMOIRE SUR L'ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS ET DANS LES GLYCOLS;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

PREMIÈRE PARTIE.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS MONOATOMIQUES. — HYDRATE D'AMYLÈNE ET DÉRIVÉS.

Les recherches que je vais exposer feront connaître un alcool isomérique avec l'alcool amylique. Je l'ai obtenu en traitant par l'eau et l'oxyde d'argent l'iodhydrate d'amylène, qui résulte lui-même de la combinaison de l'acide iodhydrique avec l'amylène. Je l'ai nommé *hydrate d'amylène,* d'abord pour rappeler ce mode de formation, et puis pour marquer ce qu'il y a de plus saillant dans son histoire, savoir : une grande tendance à régénérer l'amylène dans les circonstances les plus variées. J'ai préparé un certain nombre de dérivés de cet hydrate d'amylène ou pseudo-alcool amylique. Ils sont isomériques avec les dérivés correspondants de l'alcool amylique. J'ai exprimé l'opinion que l'iodure que MM. Wanklyn et Erlenmeyer ont obtenu par la réduction de la mannite au moyen de l'acide iodhydrique, et celui que M. de Luynes a obtenu avec l'érythrite dans les mêmes circonstances, étaient les analogues de l'iodhydrate d'amylène, et que, par conséquent, les alcools dérivés de ces iodures répondaient à l'hydrate d'amylène.

Ces prévisions ont été vérifiées par l'expérience. Bien plus, des recherches récentes font présumer que l'alcool propylique, que M. Berthelot a obtenu en traitant le propylène par l'acide sulfurique, et peut-être même celui que M. Friedel a préparé en soumettant l'acétone à l'action de l'hydrogène naissant, appartiennent au même groupe de composés.

Le fait de la découverte de l'isomérie entre l'alcool amy-

lique et l'hydrate d'amylène a donc acquis une véritable importance, puisqu'on a pu l'étendre depuis à d'autres alcools.

Chose curieuse, cette isomérie ne paraît pas s'étendre à l'alcool ordinaire : l'alcool dérivé de l'éthylène semble identique avec l'alcool de fermentation.

Je vais exposer d'abord les faits concernant l'isomérie entre l'hydrate d'amylène et l'alcool amylique, et je chercherai ensuite à en donner l'interprétation théorique.

Iodhydrate d'amylène.

On l'obtient en chauffant de l'amylène avec un excès d'une solution concentrée d'acide iodhydrique. L'opération se fait dans de grands matras en verre très-fort, qu'on scelle à la lampe, après y avoir introduit les deux liquides, et qu'on expose ensuite à la chaleur du bain-marie pendant quelques heures. On laisse refroidir et on sépare la couche supérieure, ordinairement colorée en rouge-brun foncé, de la couche inférieure, solution colorée d'acide iodhydrique. On décolore ensuite la couche supérieure par une solution faible de potasse, on déshydrate le liquide par le chlorure de calcium, puis on le distille. Il passe d'abord de l'hydrure d'amyle, puis le point d'ébullition s'élève et se fixe de 125 à 133 degrés. Entre ces limites de température, il passe de l'iodhydrate d'amylène. En même temps le liquide se colore et des vapeurs d'iode apparaissent, surtout vers la fin de la distillation. On distille de nouveau le produit qui a passé, et on recueille entre 128 et 130 degrés. C'est l'iodhydrate d'amylène pur.

Ce corps est généralement coloré en jaune d'ambre, et se colore davantage lorsqu'on le conserve. Il est à peu près incolore lorsqu'on le distille dans le vide de 50 à 55 degrés. Sa densité à 0 degré est égale à 1,522. Il bout à 130 degrés. Sa composition répond à la formule

$$G^5H^{11}I = G^5H^{10}, HI,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},4205$ de matière (point d'ébullition, 125-133 degrés) ont donné 0,218 d'eau et 0,474 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},258$ de matière (point d'ébullition, 130 degrés) ont donné 0,134 d'eau et 0,288 d'acide carbonique.

III. 0,3025 de matière (point d'ébullition, 128 degrés) ont donné 0,155 d'eau et 0,338 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},568$ de matière (point d'ébullition, 128-129 degrés) ont donné 0,286 d'eau et 0,635 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},415$ de matière ont donné 0,478 d'iodure d'argent et 0,004 d'argent.

En centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	Théorie.
Carbone.......	30,73	30,44	30,47	30,49	»	30,30
Hydrogène.....	5,73	5,77	5,68	5,58	»	5,55
Iode..........	»	»	»	»	63,66	64,15
						100,00

J'ai déterminé la densité de vapeur de l'iodhydrate d'amylène à 160, à 210 et à 262 degrés. Le produit avait été purifié avec soin et distillé dans le vide de 50 à 55 degrés. Voici les données des expériences.

	I.	II.	III.
Température du bain.........	160°	210°	262°
Température de la balance...	22°,5	22°	22°
Excès de poids..............	$1^{gr},146$	$0^{gr},646$	$0^{gr},395$
Baromètre...................	$0^{m},760$	$0^{m},760$	$0^{m},764$
Capacité....................	329^{cc}	290^{cc}	$231^{cc},5$
Air restant.................	0^{cc}	0^{cc}	$0^{cc},25$

La première expérience donne pour la densité de vapeur de l'iodhydrate d'amylène le nombre 5,73; la seconde, le nombre 4,66; le troisième, le nombre 4,38. Le chiffre théorique est 6,85 pour 2 volumes de vapeur. On peut conclure de ces expériences, qu'à son point d'ébullition et à une température peu supérieure, l'iodhydrate d'amylène

possède une densité de vapeur qui répond à une condensation en 2 volumes, mais que cette densité de vapeur diminue notablement à une température plus élevée. A 210 degrés, cette vapeur a déjà pris une expansion telle, que sa densité à cette température répond plutôt à 4 volumes de vapeur (chiffre théorique, 3,43) qu'à 2 volumes (chiffre théorique, 6,85). Voici l'interprétation de ces faits. La molécule C^5H^{10},HI forme 2 molécules de vapeur vers 130 ou 140 degrés; mais à une température peu supérieure, elle commence à se dissocier et constitue alors un mélange d'acide iodhydrique et d'amylène, avec de l'iodhydrate non décomposé. Vers 250 degrés, cette dissociation est très-considérable; mais pendant le refroidissement, l'acide iodhydrique se combine de nouveau avec l'amylène, pour reconstituer une vraie molécule formant 2 volumes de vapeur.

Action du sodium sur l'iodhydrate d'amylène. — On a chauffé de l'iodhydrate d'amylène avec un excès de sodium, dans un ballon surmonté d'un serpentin qu'on a entouré d'un mélange réfrigérant. Le sodium s'est boursouflé et s'est recouvert de croûtes d'iodure. Pendant tout le cours de l'expérience, il s'est dégagé un gaz qui, après avoir été agité avec de l'acide sulfurique, brûlait avec la flamme pâle de l'hydrogène pur. En même temps, il s'est formé un liquide très-volatil qui se condensait dans le serpentin et retombait sans cesse dans le ballon. On s'est assuré que ce liquide est de l'amylène. Il est probablement mélangé d'une certaine quantité d'hydrure d'amyle. Le résidu solide (d'iodure de sodium) ayant été chauffé au bain d'huile, on n'a obtenu ni paramylène ni amyle.

Il résulte de ces expériences que la réaction principale du sodium sur l'iodhydrate d'amylène est exprimée par l'équation

$$2(C^5H^{10},HI) + 2Na = 2NaI + 2\,C^5H^{10} + H^2.$$

Action de l'iodhydrate d'amylène sur les sels d'argent. — La propriété caractéristique de l'iodhydrate d'amylène est l'action énergique qu'il exerce sur les sels d'argent. Lorsqu'on l'ajoute, par petites portions, à de l'acétate d'argent délayé dans l'éther, une réaction énergique s'établit immédiatement, même à 0 degré. Il se forme de l'iodure d'argent et de l'acétate d'amylène. En même temps une quantité notable d'amylène est mise en liberté. Les équations suivantes indiquent ces réactions :

$$\underbrace{C^5H^{10},HI}_{\text{Iodhydrate d'amylène}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Ag\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acétate d'argent}} = AgI + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acide acétique}} + \underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène}}.$$

$$C^5H^{10},HI + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Ag\end{matrix}\right\}O = AgI + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ C^5H^{10},H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Acétate d'amylène}}.$$

L'oxyde d'argent humide décompose l'iodhydrate d'amylène à la température ordinaire, avec formation d'amylène et d'hydrate d'amylène.

Action de l'ammoniaque sur l'iodhydrate d'amylène. — Lorsqu'on chauffe l'iodhydrate d'amylène pendant quelques jours, au bain-marie en vase clos, avec de l'ammoniaque aqueuse, il se forme de l'amylène et de l'iodure d'ammonium. Le liquide ammoniacal, saturé exactement par l'acide chlorhydrique et évaporé à siccité, laisse un résidu qui cède à l'alcool absolu de l'iodure d'ammonium et une petite quantité de l'iodure d'une base qui forme avec le chlorure de platine un sel double, cristallisable en petites paillettes d'un jaune d'or. L'analyse de ce corps n'a pas donné des nombres répondant au chlorure double d'amylammonium et de platine.

La réaction principale de l'ammoniaque sur l'iodhydrate d'amylène consiste donc dans le déplacement de l'amylène par l'ammoniaque.

Une solution alcoolique de potasse réagit énergiquement sur l'iodhydrate d'amylène. Il se forme de l'iodure de potassium et de l'amylène est mis en liberté.

Bromhydrate d'amylène.

Ce corps se forme lorsqu'on chauffe l'amylène avec une solution concentrée d'acide bromhydrique. Lorsqu'on soumet à la distillation le liquide qui surnage la solution de l'acide en excès, l'ébullition commence à 50 degrés et la plus grande partie du liquide passe entre 90 et 110 degrés. Dans une nouvelle distillation on recueille ce qui passe entre 108 et 113 degrés. C'est du bromhydrate d'amylène.

$0^{gr},2325$ de ce produit ont donné 0,160 d'eau et 0,3395 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.........	39,82	39,73
Hydrogène.......	7,63	7,28
Brome..........	»	52,99
		100,00

Cette analyse conduit à la formule G^5H^{10},HBr.

Le bromhydrate d'amylène réagit à la température ordinaire sur l'iodure d'argent.

J'ajoute que M. Berthelot a observé avant moi la formation de ce corps ainsi que celle du chlorhydrate d'amylène; mais il les a confondus avec les éthers amylbromhydrique et amylchlorhydrique.

Chlorhydrate d'amylène.

On le prépare en chauffant l'amylène avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique, décantant le liquide éthéré qui surnage et distillant. On recueille ce qui passe entre 88 et 91 degrés.

Voici l'analyse de ce produit :

$0^{gr},2585$ de matière ont donné 0,2515 d'eau et 0,542 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone........	57,16	56,33
Hydrogène......	10,79	10,33
Chlore	»	33,34
		100,00

Cette analyse a donné un peu trop de carbone : cela est dû à la présence d'une petite quantité d'hydrure d'amyle dont il est très-difficile de débarrasser le chlorhydrate d'amylène.

Le chlorhydrate d'amylène se forme aussi par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate d'amylène. C'est aussi un des produits de l'action du chlore sur l'hydrate d'amylène.

Il constitue un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée. Sa densité à 0 degré est égale à 0,883. Sa densité de vapeur prise à 193 degrés m'a donné le chiffre 3,58 très-voisin du chiffre théorique 3,688 qui répond à une condensation du chlorhydrate d'amylène en 2 volumes.

Voici les données de l'expérience :

Température de la balance....	23°
Température du bain.........	193°
Excès de poids..............	$0^{gr},246$
Baromètre	$0^{m},764$
Capacité....................	$160^{cc},5$
Air restant	$0^{cc},5$

Ce résultat confirme les faits indiqués par M. Cahours (1) ; mais, chose digne de remarque, lorsqu'on détermine la densité de vapeur du chlorhydrate d'amylène à des

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLVI, p. 904.

températures très-élevées, on obtient des chiffres qui sont sensiblement la moitié des précédents.

Voici les expériences qui le démontrent :

	I. Densité dans la vapeur de mercure.	II.
Température de la balance....	23°	22°,5
Température du bain........	»	291
Excès de poids............	0gr,099	0gr,016
Baromètre................	0m,764	0m,756
Capacité...................	318cc	319cc
Acide chlorhydrique restant..	26cc à 23°	60cc,5 à 22°,5
Air restant (1).............	7cc,75	1cc

On tire de ces données les nombres 1,74 et 1,808 pour la densité de vapeur cherchée. Mais c'est là une densité de vapeur apparente ; c'est évidemment la densité d'un mélange de gaz chlorhydrique et d'amylène, le chlorhydrate d'amylène se décomposant à une température élevée en amylène et en acide chlorhydrique. Pendant le refroidissement une certaine portion de ce gaz se combine de nouveau avec l'amylène. Ainsi dans la première expérience, où l'appareil s'est refroidi lentement, avec le fourneau, il est resté 26 centimètres cubes de gaz chlorhydrique saturé de vapeur d'amylène à 23 degrés, alors que la quantité totale de gaz chlorhydrique existant dans le mélange de vapeurs, à 360 degrés, était de 66cc,8 réduits à la température de 0 degré.

Si l'affinité de l'acide chlorhydrique pour l'amylène était plus considérable, les deux corps se combineraient de nouveau entièrement pendant le refroidissement. Nous avons vu qu'il en est ainsi pour l'iodhydrate d'amylène dont la vapeur se dissocie pareillement à une température élevée pour

(1) Ce gaz était inflammable, sans doute parce qu'il était saturé de vapeur d'amylène.

reprendre sa condensation normale à une température inférieure. Mais ce qui passe avec le chlorhydrate d'amylène prouve que cette détente est due à une véritable décomposition. Il me semble que ces faits présentent de l'intérêt au point de vue de la question tant débattue de la dissociation, et des densités de vapeurs apparentes. Nous avons affaire ici à des corps qui possèdent *deux* densités de vapeur, une réelle et une apparente, et chez lesquels le phénomène de la dissociation ne commence qu'à une température supérieure à celle du point d'ébullition. Il n'en est pas ainsi, comme on sait, pour le sel ammoniac et ses analogues, qui se dissocient au moment même où ils passent à l'état de vapeur : leur molécule ne saurait prendre la forme gazeuse sans se scinder en deux molécules.

Hydrate d'amylène.

Ce corps est l'alcool correspondant aux iodhydrate, bromhydrate et chlorhydrate d'amylène. On l'obtient en faisant réagir l'oxyde d'argent humide sur l'iodhydrate d'amylène.

Pour cela on pèse une quantité de nitrate d'argent correspondante à celle de l'iodhydrate qu'on veut décomposer, et après l'avoir dissous dans l'eau on décompose ce sel par la potasse ; on lave l'oxyde d'argent ; on l'introduit dans un ballon qu'on entoure de glace, et on y ajoute l'iodhydrate par petites portions.

La réaction est très-énergique et donne lieu à un dégagement de chaleur : il se forme immédiatement de l'iodure d'argent jaune.

Lorsqu'on a ajouté tout l'iodhydrate, on laisse reposer pendant quelque temps ; puis on distille, en ayant soin de recueillir le produit volatil dans un récipient bien refroidi. Il passe avant l'eau et en même temps qu'elle, de telle sorte qu'on peut arrêter la distillation avant que le résidu soit sec. On sépare le produit qui surnage, et, après avoir

constaté qu'il est exempt d'iode, on le déshydrate sur le chlorure de calcium et on le distille. Il passe d'abord de l'amylène en assez grande quantité. Le point d'ébullition monte ensuite vers 100 degrés, se maintient pendant quelque temps de 100 à 120 degrés, et s'élève enfin au-dessus de 160 degrés. L'hydrate d'amylène passe entre 95 et 120 degrés. On rectifie de nouveau ce qui a distillé entre ces limites de température, et on recueille ce qui passe entre 104 et 108 degrés.

Le produit bouillant vers 160 degrés est de l'hydrate de biamylène. Nous le décrirons plus loin. Quant à l'amylène et à l'hydrate d'amylène, ils se forment en vertu des réactions suivantes :

$$\text{Є}^5\text{H}^{10},\text{HI} + \text{AgHΘ} = \underbrace{\text{Є}^5\text{H}^{10}}_{\text{Amylène.}} + \text{AgI} + \text{H}^2\text{Θ},$$

$$\text{Є}^5\text{H}^{10},\text{HI} + \text{AgHΘ} = \underbrace{(\text{Є}^5\text{H}^{10},\text{H})'(\text{HΘ})}_{\text{Hydrate d'amylène.}} + \text{AgI}.$$

Voici les analyses qui fixent la composition de l'hydrate d'amylène :

I. $0^{gr},1785$ d'un produit qui avait passé entre 100 et 108 degrés ont donné 0,223 d'eau et 0,451 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},189$ d'un produit qui avait passé de 100 à 115 degrés ont donné 0,238 d'eau et 0,476 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},246$ d'un produit qui avait été purifié avec soin et qui bouillait d'une manière constante à 105 degrés ont donné 0,305 d'eau et 0,615 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone.	68,90	68,67	68,17	68,18
Hydrogène. . . .	13,86	13,97	13,76	13,64
Oxygène.	»	»	»	18,18
				100,00

L'hydrate d'amylène est un liquide incolore, léger, plus mobile que l'alcool amylique. Il possède une odeur aromatique particulière, pénétrante et bien différente de celle de son isomère, l'alcool amylique.

Sa densité à 0 degré est égale à 0,826.

Il bout à 105 degrés sous la pression de $0^m,768$, la tige du thermomètre baignant dans la vapeur.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate d'amylène pendant quelques heures à 200 degrés, il se décompose en amylène et en eau.

L'hydrate d'amylène absorbe le gaz iodhydrique avec avidité et en s'échauffant. Si l'on maintient le liquide à une basse température, il ne tarde pas à se séparer en deux couches : la supérieure est de l'iodhydrate d'amylène pur; l'inférieure est une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique.

Ainsi l'acide iodhydrique décompose l'hydrate d'amylène à une basse température; il se combine avec l'amylène et de l'eau est mise en liberté. On peut supposer que l'eau est simplement déplacée par l'acide iodhydrique, ou qu'elle se forme par double décomposition dans le sens de l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\text{C}^5\text{H}^{10},\text{H})' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Hydrate d'amylène.}} + \text{HI} = \underbrace{(\text{C}^5\text{H}^{10},\text{H})'\text{I}}_{\text{Iodhydrate d'amylène.}} + \left.\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Le gaz chlorhydrique agit de même sur l'hydrate d'amylène. De l'eau est séparée et il se forme du chlorhydrate d'amylène. La réaction s'accomplit à froid.

Lorsqu'on agite vivement de l'hydrate d'amylène en petite quantité avec une fois et demie à deux fois son volume d'acide sulfurique, le mélange s'échauffe considérablement, et il se forme une liqueur d'un jaune brun, trouble et qui se sépare spontanément en deux couches. La supérieure, parfaitement incolore et transparente, constitue un

mélange de polymères de l'amylène. L'inférieure est de l'acide sulfurique fortement coloré, mais qui ne renferme qu'une quantité insignifiante d'un acide sulfoconjugué. Étendu d'eau et neutralisé par le carbonate de baryte, il a donné une solution qui n'a laissé après l'évaporation qu'une trace d'un sel barytique amorphe. On sait, au contraire, avec quelle facilité les plus petites quantités d'alcool amylique donnent, dans ces circonstances, de beaux cristaux de sulfamylate de baryte.

On voit que l'acide sulfurique en réagissant sur l'hydrate d'amylène en sépare immédiatement de l'eau et de l'amylène qui se convertit en polymères sous l'influence de l'excès d'acide. Soumis à la distillation, ces carbures d'hydrogène condensés ont passé de 150 à 250 degrés. On a analysé la partie qui avait passé vers 200 degrés.

0gr,1715 de ce produit ont donné 0,2265 d'eau et 0,539 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	G^nH^n.
Carbone.....	85,71	85,72
Hydrogène...	14,66	14,28
	100,37	100,00

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps de l'hydrate d'amylène avec de l'acide acétique, de l'amylène est mis en liberté. Il se forme en même temps une petite quantité d'acétate d'amylène.

Action du brome sur l'hydrate d'amylène. — Le brome réagit énergiquement sur l'hydrate d'amylène. Chaque goutte de ce corps simple qui y tombe produit un sifflement. En mêlant les deux corps dans le rapport de 2 atomes du premier pour une molécule du second, on obtient un liquide rouge, si l'on opère à une très-basse température; mais dès que ce liquide atteint la température ordinaire, le brome réa-

t subitement et énergiquement sur l'hydrate d'amylène, la liqueur se décolore presque entièrement. Les deux roduits principaux de cette réaction sont l'eau (1) qui se pare et le bromure d'amylène. Il apparaît en même temps es vapeurs d'acide bromhydrique, produit d'une réaction econdaire.

Le liquide bromé incolore ayant été lavé à l'eau et desséché par le chrorure de calcium, a été analysé.

$0^{gr},5325$ de matière ont donné 0,219 d'eau et 0,528 d'acide carbonique.

$0^{gr},336$ de matière ont donné 0,529 de bromure d'argent.

En centièmes :

Carbone...........	26,5
Hydrogène.........	4,5
Brome....	66,8
	97,8

On voit que ce liquide ne renfermait qu'une très-petite quantité d'oxygène. Soumis à la distillation fractionnée, il a commencé à bouillir au-dessous de 100 degrés, mais le thermomètre s'est élevé rapidement au-dessus de 150 degrés, et les trois quarts du liquide ont passé de 165 à 180 degrés. Cette dernière portion a été décomposée par la potasse alcoolique, et a donné un liquide bromé; la plus grande partie de ce dernier a passé de 115 à 120 degrés, et possédait à peu près la composition de l'amylène bromé (2).

---

(1) Dans une expérience où $4^{gr},45$ d'hydrate d'amylène pur avaient été traités par 8 grammes de brome, il s'est séparé 1,70 d'une solution d'acide bromhydrique renfermant 0,98 d'acide bromhydrique; par conséquent, il s'est formé dans la réaction $0^{gr},72$ d'eau. Les $4^{gr},45$ d'hydrate d'amylène auraient dû en donner $0^{gr},91$, en supposant que ce corps se fût dédoublé sous l'influence du brome en eau et en bromure d'amylène :

$$\left.\begin{matrix}[\text{Є}^5\text{H}^{10},\text{H}]' \\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \text{Br}^2 = \text{Є}^5\text{H}^{10}\text{Br}^2 + \text{H}^2\Theta.$$

(2) L'analyse a donné un léger excès de carbone.

Voulant établir avec certitude la formation du bromure d'amylène dans cette circonstance, j'ai fait réagir sur l'acétate d'argent une certaine quantité du liquide bromé, que j'avais chauffé préalablement jusqu'à 170 degrés. J'ai réussi à obtenir ainsi une quantité d'amylglycol acétique suffisante pour pouvoir en retirer une petite quantité d'amylglycol bouillant entre 180 et 185 degrés.

Action du chlore sur l'hydrate d'amylène. — L'action du chlore sur l'hydrate d'amylène est analogue à celle du brome; elle est seulement plus complexe. L'hydrate d'amylène jaunit et s'épaissit à mesure que le chlore s'y dissout.

Lorsqu'on abandonne le liquide à lui-même du jour au lendemain, il se sépare en deux couches. La couche supérieure lavée à l'eau et séchée a été distillée.

L'ébullition a commencé à 85 degrés et le thermomètre a fini par monter jusqu'à 200 degrés.

Le liquide le plus volatil, qui a passé de 85 à 90 degrés, a présenté la composition du chlorhydrate d'amylène.

$0^{gr},2175$ de matière ont donné 0,208 d'eau et 0,450 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone...........	56,41	56,33
Hydrogène.........	10,61	10,33
Chlore.............	»	33,34
		100,00

Ce corps prend naissance, en vertu d'une action secondaire, par l'action de l'acide chlorhydrique, formé par substitution, sur l'hydrate d'amylène en excès. C'est le seul corps bien défini que j'aie pu séparer du liquide chloré dont il s'agit. Les liquides qui ont passé à des températures supérieures étaient très-riches en chlore. Celui qui a passé de 165 à 200 degrés en renfermait 55 pour 100. C'étaient des mélanges de produits chlorés dans lesquels l'analyse a

signalé la présence d'une petite proportion d'oxygène. L'un d'eux, qui avait passé entre 110 et 165 degrés, renfermait

Carbone.............	42,8
Hydrogène............	6,9

La formule

$$C^5H^{10}Cl^2$$

exige

Carbone...............	42,5
Hydrogène.............	7,1

Il est donc probable, sans qu'on puisse l'affirmer, que ce produit renfermait une quantité notable de chlorure d'amylène.

Action du sodium sur l'hydrate d'amylène. — Le sodium décompose l'hydrate d'amylène avec dégagement d'hydrogène. J'ai réussi à dissoudre dans ce liquide sensiblement un équivalent de sodium, et j'ai obtenu, après avoir chauffé le tout, pendant quelque temps, au bain d'huile à 140 degrés, une masse incolore, demi-transparente, fusible, et offrant sensiblement la composition de l'amylénate de soude $[C^5H^{10}, H]NaO$.

Exposée à l'air, cette masse devient blanche et s'effleurit. Lorsqu'on la traite par l'iodhydrate d'amylène, il se forme, en vertu d'une réaction très-nette de l'amylène, de l'hydrate d'amylène et de l'iodure de sodium :

$$[C^5H^{10}, H]NaO + [C^5H^{10}, H]I$$
$$= C^5H^{10} + [C^5H^{10}, H]HO + NaI.$$

L'eau décompose l'amylénate de soude avec formation d'hydrate de sodium et d'hydrate d'amylène.

PRODUITS D'OXYDATION DE L'HYDRATE D'AMYLÈNE.

Lorsqu'on agite de l'hydrate d'amylène avec une solution moyennement concentrée de bichromate de potasse, additionnée d'une quantité équivalente d'acide sulfurique, le liquide s'échauffe spontanément, prend une teinte d'un brun foncé, et il passe des produits volatils à la distillation.

Si l'on chauffe pour achever la réaction, le liquide se colore en vert. On constate en même temps un dégagement d'acide carbonique. Le liquide qui a passé à la distillation est formé d'une couche aqueuse et d'une couche éthérée qui surnage.

Si, après avoir séparé cette dernière, on continue la distillation, il passe une quantité notable d'acide acétique auquel est mélangée peut-être une petite quantité d'un acide supérieur, probablement d'acide propionique.

La liqueur acide a été neutralisée par la potasse, et après la concentration le sel a été décomposé de nouveau par l'acide sulfurique. On a cherché à séparer de l'acide propionique des acides mis en liberté, sans y avoir réussi.

Ces essais ont seulement démontré que l'acide acétique prédominait de beaucoup dans ce mélange. Voici quelques-unes des analyses des sels d'argent obtenus :

Expériences.				Théorie.
I.	II.	III.	IV.	$C^4H^3AgO^4$.
13,81	14,84	13,81	»	14,37
1,99	1,81	1,89	»	1,79
»	»	»	62,56	64,67

Ces nombres se rapprochent de ceux qu'exige la formule de l'acétate d'argent.

Le liquide insoluble qui surnageait l'eau a été traité par une solution concentrée de bisulfite de soude. Une partie s'est dissoute, c'était un mélange d'acétones; une autre partie est demeurée insoluble.

De cette dernière on a pu séparer par la distillation un peu d'amylène, un liquide qui a passé entre 90 et 100 degrés, enfin de l'hydrate d'amylène non attaqué. Le liquide qui a passé de 90 à 100 degrés présentait à peu près la composition de l'hydrate de butylène, ou, dans d'autres expériences, d'un mélange d'hydrate de butylène et d'hydr... mylène. Voici quelques-uns des nombres obtenus ...nalyses faites sur des produits provenant de diffé-

rentes opérations :

	I. 90 à 100°.	II. 95 à 98°.	III. 93 à 98°.	$C^4H^{10}O$.	$C^5H^{12}O$.
Carbone......	64,8	65,4	66,6	64,9	68,2
Hydrogène....	13,8	13,6	13,7	13,5	13,6
Oxygène......	»	»	»	21,6	18,2
				100,0	100,0

Pour donner une idée des proportions relatives dans lesquelles se forment ces produits, je dirai que, ayant traité dans une expérience 34 grammes d'hydrate d'amylène, passant de 102 à 110 degrés, par une solution de 50 grammes de bichromate de potasse, additionnée de 55 grammes d'acide sulfurique, j'ai obtenu 15 grammes d'un liquide insoluble dans le bisulfite de soude. Ce liquide a fourni à la distillation environ 2 grammes d'amylène, près de 4 grammes d'un liquide passant de 93 à 98 degrés, et 5 grammes d'un liquide passant au-dessus.

Ces expériences semblent donc démontrer qu'il se forme une certaine quantité d'hydrate de butylène dans l'oxydation de l'hydrate d'amylène par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Je dois dire pourtant que j'ai rencontré, une fois, une petite quantité d'hydrate de butylène dans l'hydrate d'amylène brut. Ayant distillé le liquide éthéré résultant de l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodhydrate d'amylène, j'ai recueilli une certaine quantité de liquide bouillant de 90 à 100 degrés, et qui possédait sensiblement la composition de l'hydrate de butylène.

I. $0^{gr},349$ d'un produit qui avait passé de 90 à 95 degrés ont donné 0,234 d'eau et 0,833 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},359$ ont donné 0,446 d'eau et 0,854 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone........	65,06	64,87	64,86
Hydrogène......	13,80	13,79	13,51
Oxygène........	»	»	21,63
			100,00

Au reste, je regarde comme probable que cet hydrate de butylène s'était formé dans la préparation même de l'hydrate d'amylène, par suite de l'action oxydante qu'exerce sur celui-ci l'oxyde d'argent qui se trouve d'abord en excès.

Passons à l'examen des produits combinés au bisulfite de soude. On les a séparés en sursaturant la solution par le carbonate de potasse en poudre fine et en distillant. On a eu soin de recueillir le produit dans un récipient bien refroidi. On a trouvé dans celui-ci un liquide éthéré insoluble, surnageant un liquide aqueux. Le premier a été décanté, le second a été traité par le carbonate de potasse sec; ce dernier, en se dissolvant, a occasionné la séparation d'un liquide plus léger qui a été desséché sur la baryte caustique et distillé. Les premières portions ont passé de 57 à 59 degrés.

I. $0^{gr},205$ de ce produit ont donné 0,202 d'eau et 0,462 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},247$ ont donné 0,228 d'eau et 0,555 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
	I.	II.		
Carbone....	61,46	61,27	C^3..	62,06
Hydrogène..	10,92	10,32	H^6..	10,34
Oxygène....	»	»	O...	27,60
				100,00

Une petite quantité de ce liquide ayant été mise en con-

uct avec le bisulfite de soude, le tout s'est pris en une masse cristalline.

Les portions qui ont passé à la distillation à une température plus élevée ont été réunies au liquide insoluble dans l'eau, qui avait été séparé directement du bisulfite (p. 146); ce mélange a été déshydraté et distillé. Le point d'ébullition s'est élevé à la fin jusqu'à 100 degrés. On a analysé 3 portions qui avaient passé : la première de 80 à 90 degrés, la seconde de 85 à 90 degrés, la troisième de 98 à 100 degrés.

I. $0^{gr},252$ d'un produit qui avait passé de 80 à 90 degrés ont donné 0,271 d'eau et 0,599 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},227$ d'un produit qui avait passé de 85 à 90 degrés ont donné 0,245 d'eau et 0,536 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},265$ d'un produit qui avait passé de 98 à 100 degrés ont donné 0,305 d'eau et 0,664 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},2615$ d'un produit qui avait passé de même entre 98 et 100 degrés ont donné 0,298 d'eau et 0,660 d'acide carbonique.

En centièmes :

			Expériences. 98-100°.			
	80-90°.	85-90°.	I.	II.	C^4H^8O.	$C^8H^{10}O$.
Carbone.....	64,81	64,39	68,33	68,83	66,66	69,76
Hydrogène...	12,33	11,98	12,77	12,64	11,11	11,63
Oxygène.....	»	»	»	»	22,23	18,61
					100,00	100,00

On peut conclure de ces analyses que les corps en question étaient des mélanges d'acétones. On remarquera pourtant que ces analyses ont donné un certain excès d'hydrogène, circonstance qui est due peut-être à ce que le bisulfite de soude dissout aussi les hydrates de butylène et d'amylène.

Il résulte de ces recherches qu'en s'oxydant sous l'influence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, l'hydrate d'amylène donne, indépendamment de l'acide carbonique, des acides volatils, principalement de l'a-

cide acétique, un mélange d'acétones, ou de corps analogues aux acétones, et peut-être de l'hydrate de butylène. Notons aussi qu'une petite quantité d'amylène est mise en liberté. J'ajoute que si l'on agite de l'hydrate d'amylène avec une solution concentrée de permanganate de potasse, le mélange s'échauffe, le liquide se décolore, en même temps qu'il se forme un précipité brun, et qu'on obtient par la distillation les mêmes produits que ceux qu'on vient d'étudier.

Je me suis assuré que l'amylène donne, en s'oxydant, les mêmes corps que ceux qu'on obtient avec l'hydrate d'amylène, et j'indiquerai dans une Note spéciale les résultats que j'ai obtenus à cet égard.

Hydrate de biamylène ou pseudo-éther amylique.

Ce corps est à l'hydrate d'amylène ce que l'oxyde d'amyle est à l'hydrate d'amyle. Il se forme, ainsi que je l'ai fait remarquer (p. 138), dans la réaction de l'oxyde d'argent humide sur l'iodhydrate d'amylène; mais la proportion de ce corps par rapport à l'hydrate d'amylène n'est point constante : quelquefois elle est presque insignifiante. Ayant mis de côté, dans mes diverses préparations, tout ce qui passait au-dessus de 120 degrés, j'ai pu en retirer une quantité assez notable d'hydrate de biamylène.

Purifié par distillation fractionnée, il passe de 160 à 165 degrés.

$0^{gr},231$ d'un produit qui avait été purifié avec soin par plusieurs distillations, et qui a passé de 160 à 163 degrés, ont donné 0,300 d'eau et 0,6385 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.......	75,37	75,91
Hydrogène.....	14,41	13,92
Oxygène.......	»	10,17
		100,00

Ces analyses répondent à la formule

$$C^{10}H^{22}\Theta = \left.\begin{matrix}[C^{5}H^{10},H]' \\ [C^{5}H^{10},H]'\end{matrix}\right\}\Theta.$$

La densité de l'hydrate de biamylène est de 0,876 à 0 degré. Il est insoluble dans l'eau. Son odeur est aromatique, mais très-différente de l'odeur suave de l'éther amylique. Lorsqu'on y dirige à froid un courant de gaz iodhydrique, la liqueur se sépare en deux couches aussitôt qu'elle est saturée. L'une de ces couches est de l'iodhydrate d'amylène, l'autre une solution aqueuse d'acide iodhydrique.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate de biamylène pendant longtemps dans un tube scellé, de 180 à 200 degrés, il se dédouble en amylène et en hydrate d'amylène

$$C^{10}H^{22}\Theta = C^{5}H^{12}\Theta + C^{5}H^{10}.$$

L'hydrate de biamylène prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$2[C^{5}H^{10},H]'I + Ag^{2}\Theta = 2\,AgI + \left.\begin{matrix}[C^{5}H^{10},H]' \\ [C^{5}H^{10},H]'\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Acétate d'amylène.

On l'obtient en décomposant l'acétate d'argent délayé dans l'éther par une quantité équivalente d'iodhydrate d'amylène. On ajoute ce dernier par petites portions, en ayant soin de refroidir à 0 degré. On distille ensuite, au bain d'huile. Il passe d'abord de l'éther avec une quantité notable d'amylène. On change de récipient, à 100 degrés, et on recueille à part l'acide acétique et l'acétate d'amylène qui passent au-dessus de cette température.

On ajoute de l'eau au liquide distillé, on neutralise par le carbonate de soude pour enlever l'acide acétique, et on distille la couche qui demeure insoluble, après l'avoir déshydratée sur le chlorure de calcium. L'acétate d'amylène passe entre 120 et 130 degrés.

0gr,343 de matière ont donné 0,341 d'eau et 0,813 d'acide carbonique.

0gr,2355 de matière ont donné 0,249 d'eau et 0,5615 d'acide carbonique.

0gr,2305 de matière ont donné 0,234 d'eau et 0,551 d'acide carbonique.

0gr,2805 de matière ont donné 0,667 d'acide carbonique et 0,2795 d'eau.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV	Théorie.
Carbone........	64,63	65,03	65,14	64,84	64,61
Hydrogène......	11,03	11,05	11,26	11,05	10,76
Oxygène........	»	»	»	»	24,63
					100,00

Ces nombres conduisent à la formule

$$\left.\begin{matrix}[C^5H^{10},H]' \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\} O.$$

L'acétate d'amylène est un liquide incolore plus léger que l'eau. Il bout vers 125 degrés. Lorsqu'on le maintient pendant longtemps à une température voisine de 200 degrés, il se dédouble en acide acétique et en amylène.

Lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse caustique, il régénère de l'acide acétique, de l'hydrate d'amylène et de l'amylène.

Je n'ai point réussi à le former en chauffant pendant longtemps de l'amylène avec de l'acide acétique. La facilité avec laquelle l'acétate d'amylène se dédouble en acide acétique et en amylène explique, jusqu'à un certain point, cet insuccès.

Benzoate d'amylène.

[illegible] obtenu cet éther par un procédé analogue à celui [illegible] fourni l'acétate. Seulement, au lieu de distiller sur [illegible] l'argent formé, j'ai filtré le liquide éthéré, j'ai

chassé l'éther, j'ai lavé avec une solution de carbonate de soude, j'ai séché sur le chlorure de calcium et j'ai distillé : le benzoate d'amylène a passé vers 240 degrés. Il s'est rempli, après le refroidissement, de cristaux d'acide benzoïque formés sans doute par l'action décomposante de la chaleur. J'ai donc lavé de nouveau avec une solution alcaline ce qui avait passé vers 240 degrés, et j'ai séché finalement sur le chlorure de calcium sans distiller.

J'ai obtenu ainsi un liquide incolore, assez mobile, insoluble dans l'eau, doué d'une légère odeur benzoïque. Ce liquide possède une faible saveur et un arrière-goût âcre. Sa densité à 0 degré est égale à 1,007. Sa composition répond à la formule

$$\left.\begin{matrix}[\mathrm{C^5H^{10},H}]' \\ \mathrm{C^7H^5O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$

$0^{gr},285$ de matière ont donné 0,226 d'eau et 0,786 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	75,16	75,00
Hydrogène	8,10	8,33
Oxygène	»	16,67
		100,00

Cyanate d'amylène.

Je ne vais donner que quelques indications sur ce corps, mes expériences n'étant pas encore terminées.

Je l'ai obtenu en traitant le cyanate d'argent, récemment préparé et refroidi à 0 degré, par l'iodhydrate d'amylène. La réaction est énergique. Lorsqu'on soumet le liquide à la distillation, l'ébullition commence à 60 degrés, et le thermomètre monte finalement au-dessus de 210 degrés. Les dernières portions qui passent se prennent en masse cristalline du jour au lendemain.

Les premières renferment de l'amylène. Le cyanate d'amylène passe de 100 à 120 degrés, mais je ne puis indiquer son point d'ébullition d'une manière exacte. Les portions qui ont passé à 120 degrés ont généralement donné à l'analyse moins de carbone que n'en exige la formule.

Je vais citer deux des analyses qui ont été faites avec des produits passant entre ces limites de température et qui s'accordent le mieux avec la formule.

$0^{gr},268$ d'un liquide qui avait passé de 100 à 110 degrés ont donné 0,240 d'eau et 0,617 d'acide carbonique.

$0^{gr},277$ d'un produit qui avait passé de 100 à 115 degrés ont donné 0,253 d'eau et 0,643 d'acide carbonique.

En centièmes :

			$C^6H^{11}AzO$
Carbone......	62,76	63,32	63,71
Hydrogène....	9,93	10,10	9,73

J'ajoute que le dosage d'azote de ce liquide ne m'a donné que 9,4 pour 100 d'azote au lieu de 12,4 pour 100. Je ne pense donc pas avoir obtenu le cyanate d'amylène à l'état de pureté. Mais les propriétés de ce corps ne laissent aucun doute sur sa nature. Il est doué d'une odeur très-irritante. Mis en contact avec de l'ammoniaque, il se convertit en une masse cristalline magnifique, qui constitue, d'après l'analyse, une urée $\text{Ꞓ}^6H^{14}Az^2\text{Ɵ}$ (probablement la pseudo-amylurée). Au contact de l'eau il se prend de même en une masse cristalline.

Chauffé avec de la potasse caustique, il ne dégage pas d'amylamine, mais se convertit en un corps solide neutre volatil, et qui se sublime en magnifiques cristaux.

Je reviendrai sur toutes ces expériences.

Par l'ensemble des faits que je viens d'exposer, on voit combien sont profondes les différences qui séparent l'hydrate d'amylène de son isomère l'alcool amylique. Je pense

qu'on a rarement signalé des cas d'isomérie aussi nets. Voici comment on peut exprimer les différences dont il s'agit.

Tandis que l'alcool amylique et ses dérivés ne donnent de l'amylène que sous l'influence de réactifs énergiques, tels que le chlorure de zinc, par exemple, l'hydrate d'amylène et ses dérivés se résolvent en amylène dans les circonstances les plus variées et au moindre choc en quelque sorte. Les réactions les plus caractéristiques à cet égard sont les suivantes :

L'hydrate d'amylène se dédouble en amylène et en eau lorsqu'on le chauffe.

L'acétate d'amylène se dédouble en acide acétique et en amylène lorsqu'on le chauffe.

L'iodhydrate d'amylène se dédouble en amylène et en acide iodhydrique sous l'influence de l'ammoniaque.

Cet iodhydrate réagit énergiquement sur les sels d'argent et donne, par double décomposition, des éthers amyléniques composés, mais en même temps une quantité notable d'amylène est mise en liberté. Cette dernière réaction est tellement constante et tellement énergique, qu'il est impossible de la qualifier de secondaire.

Avec l'iodure d'amyle, elle a lieu quelquefois, mais d'une façon en quelque sorte accidentelle : la réaction principale est la double décomposition.

J'ai cherché à exprimer par les noms d'iodhydrate d'amylène et d'hydrate d'amylène les modes de formation et les réactions caractéristiques de ces composés. En nommant le pseudo-alcool hydrate d'amylène, je n'ai pas entendu l'envisager comme une combinaison binaire d'eau et d'amylène, dans le sens de la théorie dualistique.

Voici comment je comprends l'isomérie entre l'hydrate d'amylène et l'alcool amylique. Dans ce dernier, 5 atomes de carbone sont en rapport direct avec 11 atomes d'hydrogène. La douzième unité d'affinité nécessaire pour saturer $Ɵ^5$ est fournie par l'oxygène diatomique; celui-ci

est en rapport avec le dernier atome d'hydrogène (l'hydrogène typique qui en complète la saturation).

Les formules

$$Ꞓ^5H^{11},ƟH \quad \text{ou} \quad \left.\begin{matrix}Ꞓ^5H^{11}\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ$$

expriment parfaitement ces relations.

On peut admettre que dans l'hydrate d'amylène le onzième atome d'hydrogène est moins fortement retenu que l'atome correspondant du groupe amyle $Ꞓ^5H^{11}$. Ce onzième atome d'hydrogène est celui que l'acide iodhydrique avait fixé sur l'amylène en se combinant avec lui :

$$Ꞓ^5H^{10},HI.$$

Dans l'hydrate

$$Ꞓ^5H^{10},H(ƟH),$$

dans lequel le groupe ƟH remplace l'iode de l'iodhydrate, ce onzième atome fait en quelque sorte partie du radical; il sature les affinités d'un certain atome de carbone; mais comme il s'en sépare assez facilement, beaucoup plus facilement que l'atome d'hydrogène correspondant du groupe amyle, les choses se passent comme si ce onzième atome d'hydrogène était en rapport avec le groupe amylène tout entier, dont l'atomicité se réduit ainsi d'une unité. Cette manière de voir est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix}[(Ꞓ^5H^{10})''H]'\\ H\end{matrix}\right\}Ɵ,$$

qui fait comprendre que l'hydrate d'amylène n'est pas, à proprement parler, une combinaison binaire d'eau et d'amylène (car l'eau n'y existe pas toute formée), mais que sa molécule peut se rompre très-facilement dans le sens indiqué par le nom même.

J'ajoute que la théorie prévoit encore d'autres isoméries. Dans mon Mémoire sur la formation synthétique de l'amy-

lène, j'ai fait voir qu'on peut concevoir l'existence de différents amylènes ou hydrocarbures G^5H^{10}, suivant la distribution des atomes d'hydrogène entre les atomes de carbone. Chacun de ces amylènes pourrait se combiner avec l'acide iodhydrique, et à chacun de ces iodhydrates correspondrait un hydrate. L'hydrate d'amylène que je viens de décrire serait l'un de ces hydrates isomériques, liés entre eux par des relations d'isomérie très-fines, si je puis m'exprimer ainsi. Analogues par leur mode de formation, ces hydrates différeraient tous profondément de l'alcool amylique, et il ne faudrait pas confondre, comme l'a fait un chimiste qui a critiqué mes formules (1), l'isomérie qu'ils offriraiententre eux avec celle qui les distinguerait de l'hydrate d'amyle. J'ai donné les formules de ces amylènes isomères : il serait facile de construire celles des hydrates correspondants; je m'en abstiens, car il s'agit ici, non point de faits, mais de prévisions théoriques, et une simple indication doit suffire.

DEUXIÈME PARTIE.

COMBINAISONS DIALLYLIQUES.

On sait qu'en traitant l'iodure d'allyle G^3H^5I par le sodium, MM. Berthelot et de Luca ont obtenu en 1856 un carbure d'hydrogène qu'ils ont désigné sous le nom d'allyle. Il convient de représenter la composition de ce corps par la formule

$$(G^3H^5)^2 = G^6H^{10}$$

et de le nommer diallyle pour le distinguer du groupe allyle G^3H^5 dont on peut admettre l'existence dans les combinaisons allyliques. Les recherches qui suivent démontrent en effet que le diallyle résulte de la combinaison de deux groupes allyle, soudés d'une manière indissoluble par

(1) *Zeitschrift für Chemie und Pharmacie*, t. V, p. 568.

le carbone, de telle sorte que ces deux groupes entrent en combinaison comme un tout, et sans qu'il soit possible de les séparer de nouveau. Le diallyle se comporte comme un hydrocarbure de la série C^nH^{2n-2} dont le premier terme est l'acétylène. Je ne veux point dire qu'il constitue le vrai homologue de l'acétylène et de l'allylène, ou plutôt qu'il soit à l'hexylène ce que l'acétylène est à l'éthylène. En effet, s'il dérivait de l'hexylène comme l'acétylène dérive de l'éthylène, il est probable que son point d'ébullition serait situé à quelques degrés au-dessus de celui de l'hexylène, conclusion légitimée par la règle des points d'ébullition. Nous savons en effet que le crotonylène, que M. Caventou a dérivé du butylène, et le valérylène, que M. Reboul vient de préparer avec l'amylène, possèdent un point d'ébullition un peu supérieur à celui des carbures d'hydrogène dont ils dérivent. Or c'est le contraire qui arrive pour le diallyle. Son point d'ébullition (59 degrés) est situé à 10 degrés au-dessous de celui de l'hexylène (69 degrés). Il est donc à présumer qu'il y a ici une question d'isomérie qu'il faut réserver. Mais il n'en est pas moins vrai de dire que par l'ensemble de ses réactions et par la nature des composés qu'il peut former, le diallyle se comporte comme un hydrocarbure non saturé de la série C^nH^{2n-2}. Pour arriver à l'état de saturation il a besoin de fixer 4 atomes monoatomiques ou leur équivalent. En effet, le bromure solide découvert par MM. Berthelot et de Luca doit être envisagé comme un tétrabromure

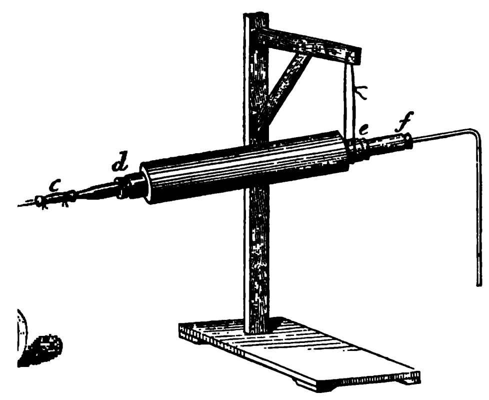
$$C^6H^{10}Br^4,$$

et je vais décrire les composés suivants :

Un diiodhydrate......	C^6H^{10},H^2I^2
Un dichlorhydrate.....	C^6H^{10},H^2Cl^2
Un diacétate..........	$C^6H^{10},H^2(C^2H^3O^2)$
Et un dihydrate.......	$C^6H^{10},H^2(HO)^2$.

Le meilleur procédé de
-te, d'après M. Leclanché, à
un alliage de sodium et
préparer cet alliage, on fond
tain et on y ajoute peu à peu
inaison s'accomplit tranquille-
ès le refroidissement, un alliage
face brillante, mais qui se ternit

age, on l'introduit par petites por-
où l'on a placé l'iodure d'allyle. Le
nication avec un réfrigérant de Liebig
it un bouchon percé de deux trous dont
un tube large *b*, par lequel on introduit
on bouche ensuite à l'aide d'un tube de
un tube plein *a*.



de l'alliage sur l'iodure d'allyle commence à
ne lieu à un dégagement de chaleur. Il se forme
de sodium et de l'iodure d'étain jaune. Pour
chauffe à l'aide d'un bain de sable, ou mieux
l'huile. Lorsque l'attaque semble achevée, on
éfrigérant de Liebig dans l'autre sens (en des-
l'on distille. Généralement le produit distillé

renferme encore quelques traces d'iode. Pour l'en débarrasser, on le chauffe avec du sodium dans un appareil semblable à celui qui vient d'être décrit, ou bien on l'enferme, avec ce métal, dans un matras très-fort, et l'on chauffe celui-ci pendant quelques heures au bain-marie. Finalement on distille le diallyle mis en liberté avec un thermomètre, et on recueille ce qui passe entre 58 et 61 degrés.

En employant ce procédé avec les précautions convenables, on obtient une quantité de diallyle peu éloignée de la proportion théorique.

Diiodhydrate de diallyle.

Pour préparer ce composé on chauffe le diallyle avec un grand excès d'acide iodhydrique très-concentré. L'opération se fait dans un grand matras en verre vert très-fort, qu'on soude à la lampe après y avoir introduit les liquides et qu'on chauffe ensuite au bain-marie, pendant cinq à six heures. Après le refroidissement, on sépare l'excès d'acide iodhydrique, et on lave le produit insoluble avec de l'eau alcalisée par la potasse caustique. On obtient un liquide oléagineux presque incolore, plus dense que l'eau. On le dessèche sur le chlorure de calcium et on le chauffe dans le vide jusqu'à 130 ou 140 degrés. On a soin de recueillir les produits qui passent au-dessous de cette température et qui renferment du monoiodhydrate de diallyle. Le résidu constitue le diiodhydrate de diallyle pur.

C'est un liquide transparent, d'un jaune d'ambre. Il est quelquefois un peu plus coloré par une trace d'iode mise en liberté, mais qu'on peut lui enlever très-facilement par un lavage avec de l'eau alcalisée. Quoique remarquablement stable, il émet des vapeurs d'iode lorsqu'on le porte à une haute température. Sa densité à 0 degré $= 2,024$. Il est insoluble dans l'eau. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^{12}I^2$$

5 d'a-

,3455 d'a-

d'argent et

	III.	Théorie.
		21,30
90		3,55
	74,92	75,15
		100,00

dhydrate avec du sodium, ou
ain et de sodium riche en so-
drogène; la réaction terminée, on
drocarbures parmi lesquels prédo-
est point ici le lieu de décrire ces
. J'ajoute seulement que les réactions
nplissent dans cette circonstance me
vantes :

$$\ldots + Na^2 = 2NaI + \underbrace{C^6H^{12}}_{\text{Hexylène.}}$$

$$\ldots Na^2 = 2NaI + \underbrace{2(C^6H^{10}, HI)}_{\text{Monoiodhydrate de diallyle.}} + H^2$$

$$\ldots) + Na^2 = 2NaI + \underbrace{C^{12}H^{22}}_{\text{Nouvel hydrocarbure bouillant vers 200°.}}.$$

ération, la réaction ayant été interrompue

à dessein, on a recueilli, en distillant le tout, un liquide bouillant à 165 degrés, et qui présentait à peu près la composition du monoiodhydrate de diallyle.

Lorsqu'on met le diiodhydrate de diallyle en contact avec une solution alcoolique de potasse, on observe une réaction immédiate : le liquide s'échauffe et il se forme un dépôt blanc d'iodure de potassium. Si l'on ajoute de l'eau au liquide alcoolique et qu'on distille, il passe avec les vapeurs aqueuses et alcooliques un liquide oléagineux, incolore, insoluble dans l'eau et plus dense qu'elle. Soumis à la distillation, ce liquide laisse d'abord dégager du diallyle régénéré ; il passe ensuite du monoiodhydrate de diallyle, et il reste à 180 degrés une petite quantité d'un liquide iodé, probablement du diiodhydrate inaltéré et entraîné. La potasse alcoolique enlève donc à froid 1 ou 2 molécules d'acide iodhydrique ou diiodhydrate de diallyle et le dédouble selon les équations suivantes :

$$\text{Є}^6H^{10},H^2I^2 + KH\text{Θ} = H^2\text{Θ} + KI + \text{Є}^6H^{11}I,$$
$$\text{Є}^6H^{10},H^2I^2 + 2KH\text{Θ} = 2H^2\text{Θ} + 2KI + \text{Є}^6H^{10}.$$

L'oxyde d'argent humide décompose le diiodhydrate de diallyle. L'action a lieu à froid, mais lentement. Le mélange étant bien agité, le diiodhydrate et l'oxyde forment une masse épaisse qui se sépare de l'eau et qui durcit au bout de quelques jours. Lorsqu'on chauffe avant que la réaction soit achevée à froid, on donne lieu à une décomposition violente. Le principal produit de cette réaction est le monohydrate de diallyle qui sera décrit plus loin.

Enfin le diiodhydrate de diallyle réagit à la température ordinaire sur l'acétate d'argent délayé dans l'éther. Il se forme immédiatement de l'iodure d'argent jaune et des acétates de diallyle.

Ainsi le mode de formation de ce diiodhydrate et la manière dont il réagit sur les sels d'argent le rapprochent de l'iodhydrate d'amylène que j'ai précédemment décrit. Il occupe, dans la série diatomique, une place analogue à celle que ce dernier iodhydrate occupe dans la série monoatomique.

Dichlorhydrate de diallyle.

Ce corps se forme avec le monochlorhydrate de diallyle, lorsqu'on chauffe le diallyle avec de l'acide chlorhydrique très-concentré. La digestion au bain-marie ayant été prolongée pendant six à huit heures, on décante le liquide qui surnage l'acide chlorhydrique, et on le soumet à la distillation fractionnée. Le monochlorhydrate passe de 130 à 140 degrés, et le dichlorhydrate entre 170 et 180 degrés. Je ne les ai obtenus purs ni l'un ni l'autre, le premier entraînant une petite quantité du second et le second retenant une petite quantité du premier.

Le dichlorhydrate de diallyle constitue un liquide incolore, plus dense que l'eau, et insoluble dans ce liquide. Il prend aussi naissance lorsqu'on chauffe le monohydrate et le dihydrate de diallyle avec de l'acide chlorhydrique concentré.

Voici les analyses qui établissent sa composition :

I. 0gr,279 du produit obtenu par la combinaison directe du diallyle avec l'acide chlorhydrique, et passant de 170 à 175 degrés, ont donné 0,202 d'eau et 0,491 d'acide carbonique.

II. 0gr,404 du même produit bouillant de 172 à 175 degrés, ont donné 0,290 d'eau et 0,706 d'acide carbonique.

III. 0gr,368 d'un produit bouillant vers 175 degrés, et provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le monohydrate de diallyle, ont donné 0,263 d'eau et 0,645 d'acide carbonique.

IV. 0gr,230 d'un produit bouillant vers 172 degrés, et prove-

nant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le dihydrate de diallyle ont donné 0,162 d'eau et 0,393 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},195$ du même produit ont donné $0^{gr},049$ d'argent métallique et 0,279 de chlorure d'argent.

En centièmes :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	C^6H^{10}, H^2Cl^2
Carbone.....	47,99	47,64	47,79	46,60	»	46,45
Hydrogène...	8,03	7,96	7,93	7,82	»	7,73
Chlore.......	»	»	»	»	43,64	45,82
						100,00

Diacétate de diallyle.

On délaye dans l'éther de l'acétate d'argent en poudre fine, et l'on ajoute une quantité de diiodhydrate de diamyle équivalente au sel d'argent. On place dans de l'eau froide le matras dans lequel on a introduit le mélange, et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps la réaction est terminée. On ajoute alors de l'éther, on filtre et on lave avec de l'éther le dépôt d'iodure d'argent. Finalement on exprime le filtre et son contenu dans un nouet de linge ; on réunit les liqueurs éthérées et on les distille. L'éther passe d'abord, mélangé sans doute à une certaine quantité de diallyle régénéré, mais qu'on ne peut en séparer. On recueille à part ce qui passe de 110 à 180 degrés. Cette portion renferme de l'acide acétique et un monoacétate de diallyle. Au-dessus de 190 degrés et surtout au-dessus de 200 degrés il passe du diacétate de diallyle. A la fin de la distillation le thermomètre s'élève jusqu'à 230 degrés.

On purifie ce produit par des distillations fractionnées : le diacétate de diallyle passe de 220 à 230 degrés. Ce qui passe vers 210 degrés renferme probablement un acétohydrate de diallyle. Les formules suivantes expriment les

relations de ces deux acétates et de l'hydrate correspondant avec le diiodhydrate de diallyle.

$$\underbrace{C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}H^2\\I^2\end{matrix}\right.}_{\text{Diiodhydrate de diallyle.}} \qquad \underbrace{C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}H^2\\(C^2H^3O^2)^2\end{matrix}\right.}_{\text{Diacetate de diallyle.}} \text{ (1)}$$

$$\underbrace{C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}H^2\\(HO)'(C^2H^3O^2)'\end{matrix}\right.}_{\text{Acétohydrate de diallyle.}} \qquad \underbrace{C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}H^2\\(HO)^2\end{matrix}\right.}_{\text{Dihydrate de diallyle.}}$$

Voici les analyses que j'ai faites des acétates dont il s'agit, et qui provenaient de préparations différentes.

I. $0^{gr},191$ d'un produit bouillant vers 210 degrés ont donné 0,160 d'eau et 0,417 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},259$ d'un produit bouillant de 200 à 215 degrés ont donné 0,572 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},272$ d'un produit bouillant de 215 à 220 degrés ont donné 0,216 d'eau et 0,601 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},208$ d'un produit bouillant au-dessus de 220 degrés ont donné 0,169 d'eau et 0,455 d'acide carbonique.

V. $0^{gr},347$ d'un produit bouillant de 225 à 230 degrés ont donné 0,293 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences				
	vers 210°.	200 à 215°.	215 à 220°.	au-dessus de 220°.	225 à 230°.
Carbone.....	59,52	60,23	60,25	59,66	59,33
Hydrogène...	9,29	»	8,77	9,01	9,37
Oxygène.....	»	»	»	»	»

(1) Le groupe

$$C^2H^3O^2 = C^2H^4O^2 - H$$

est monoatomique et équivaut à H ou à I. Pour ne pas compliquer inutilement les formules, je n'ai pas voulu le résoudre.

	Théorie.	
	Diacétate de diallyle.	Acéto-hydrate de diallyle.
	$\left.\begin{array}{r}[C^6H^{10},H^2]''\\ 2(C^2H^3O)\end{array}\right\}O^2.$	$\left.\begin{array}{r}[C^6H^{10},H^2]\\ C^2H^3O\\ H\end{array}\right\}O^2.$
Carbone	59,40	60,00
Hydrogène....	8,91	10,00
Oxygène......	31,69	30,00
	100,00	100,00

On voit que tous les produits bouillant entre 210 et 230 degrés diffèrent très-peu les uns des autres par leur composition, qui est sensiblement celle du diacétate de diallyle. Il est probable néanmoins que le diacétate obtenu renfermait une certaine quantité d'acéto-hydrate mélangé. C'est ce qui semble résulter d'une saponification qui a été faite en chauffant, en vase clos, à 140 degrés, le produit passant de 225 à 230 degrés avec une solution d'hydrate de baryte saturée à l'ébullition. Après le refroidissement, l'excès de baryte ayant été enlevé par l'acide carbonique, il est resté en dissolution de l'acétate de baryte, dont la baryte a été précipitée par l'acide sulfurique.

0gr,4065 d'acétate diallylénique ont fourni par ce traitement 0,372 de sulfate de baryte. Le diacétate aurait donné 0gr,468 de sulfate de baryte, et l'acéto-hydrate en aurait donné 0gr,295.

L'acétate diallylénique est un liquide incolore épais, doué d'une odeur un peu aromatique, distillant sans altération entre 225 et 230 degrés. Il ne se décompose pas sensiblement, lorsqu'on le maintient longtemps à 250 degrés. Sa densité à 0 degré est égale à 1,009.

Il est insoluble dans l'eau. Mis en contact avec de l'hydrate de potasse en poudre, il s'échauffe en formant de l'acétate et du dihydrate de diallyle.

Dihydrate de diallyle ou pseudo-glycol hexylique.

Pour le préparer, on emploie le mélange d'acétates diallyléniques, bouillant entre 200 et 230 degrés, ou même entre 190 et 230 degrés.

On introduit ce liquide dans un ballon, et l'on y ajoute peu à peu, et en agitant continuellement, de l'hydrate de potasse récemment calciné et réduit en poudre fine. Il est important de mettre la quantité d'hydrate de potasse exactement suffisante pour opérer la saponification. Pour cela, on divise l'opération en deux parties. Après avoir ajouté peu à peu au liquide la moitié de la potasse nécessaire pour saponifier l'acétate, dans la supposition que celui-ci soit un diacétate, on chauffe pendant quelques moments en agitant, pour rendre le mélange homogène, puis on distille au bain d'huile.

Lorsque la température du bain d'huile est voisine de 300 degrés, rien ne passe plus; on rectifie alors le produit de la distillation, en ayant soin de rejeter tout ce qui passe au-dessous de 180 degrés. On ajoute ensuite au résidu de la potasse en poudre fine, par petites portions, en agitant avec soin et en chauffant le liquide après chaque addition. On essaye chaque fois la réaction de ce dernier, à l'aide d'un papier de tournesol rouge, et lorsque, après l'addition d'une petite quantité de potasse et l'application de la chaleur, cette réaction est devenue franchement alcaline, on distille au bain d'huile. Le liquide qui a passé est additionné de nouveau d'une très-petite quantité de potasse qui doit s'y dissoudre à chaud et le rendre alcalin; puis il est rectifié. Le pseudo-glycol passe entre 210 et 220 degrés.

Sa composition a été établie à l'aide des analyses suivantes :

I. $0^{gr},282$ de matière ont donné 0,304 d'eau et 0,623 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},3125$ de matière ont donné 0,342 d'eau et 0,705 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},254$ de matière ont donné 0,274 d'eau et 0,571 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.	Moyenne.	Théorie.
Carbone.....	60,26	61,52	61,31	61,03	61,01
Hydrogène...	11,96	12,14	11,95	12,02	11,86
Oxygène.....	»	»	»	»	27,13
					100,00

Ces analyses répondent à la formule

$$C^6H^{14}O^2.$$

Le dihydrate de diallyle ou pseudo-glycol hexylique se présente sous forme d'un liquide parfaitement incolore, doué de la consistance d'un sirop épais. Sa densité à 0 degré est égale à 0,9638. Il se dilate notablement de 0 à 65 degrés. A cette dernière température, sa densité, rapportée à celle de l'eau à 0 degré, est égale à 0,9202. Il bout de 212 à 215 degrés. Il se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est remarquablement stable, car on peut le chauffer dans la vapeur de mercure sans qu'il se décompose.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers le dihydrate de diallyle, le liquide épais s'échauffe en se colorant légèrement, mais sans donner lieu à la séparation immédiate d'un nouveau produit. Mais lorsqu'on chauffe le dihydrate en vase clos avec une solution très-concentrée d'acide chlorhydrique, la liqueur se colore légèrement et il se sépare un liquide qui constitue le dichlorhydrate de diallyle, et dont l'analyse a été rapportée page 162. Ce corps se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^6H^{10},H^2(HO)^2}_{\text{Dihydrate de diallyle.}} + H^2Cl^2 = \underbrace{C^6H^{10},H^2Cl^2}_{\text{Dichlorhydrate de diallyle.}} + 2H^2O.$$

Lorsqu'on mêle le dihydrate de diallyle avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, le mélange s'échauffe, se trouble au bout de quelque temps sans se colorer sensiblement, et laisse déposer un liquide iodé très-dense qui constitue le diiodhydrate de diallyle. En effet, ce liquide ne s'est ni altéré, ni volatilisé lorsqu'on l'a chauffé dans le vide à 140 degrés, il s'est comporté en tous points comme le diiodhydrate qui a été décrit précédemment.

0gr,404 de matière, chauffés dans le vide à 130 degrés, ont donné 0,136 d'eau et 0,329 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone.	22,2	21,3
Hydrogène.	3,7	3,5

Les deux réactions qui viennent d'être décrites font ressortir les liens de parenté qui existent entre le dihydrate de diallyle et l'hydrate d'amylène. On sait, en effet, que l'hydrate d'amylène est instantanément décomposé par l'acide iodhydrique avec formation d'iodhydrate d'amylène. Au reste, la similitude du mode de formation des deux corps met en relief, d'un autre côté, cette analogie que j'ai voulu exprimer et par les noms et par les formules.

COMBINAISONS MONOATOMIQUES DU DIALLYLE.

Indépendamment de la série de combinaisons diatomiques du diallyle qu'on vient de décrire, il existe une série monoatomique. Nous avons déjà fait remarquer que le diiodhydrate de diallyle peut perdre les éléments de HI pour se convertir en monoiodhydrate de diallyle. Il existe entre celui-ci et le diiodhydrate la même relation qu'entre l'amylène et l'iodhydrate d'amylène :

$$\mathrm{C^6H^{12}I^2 - HI = C^6H^{11}I},$$
$$\mathrm{C^5H^{11}I - HI = C^5H^{10}}.$$

Mais, tandis que ce dernier n'a besoin que de perdre HI pour se convertir en un hydrogène carboné, le diiodhydrate ne peut se convertir en diallyle que par la perte de 2HI :

$$\text{G}^6\text{H}^{12}\text{I}^2 - 2\text{HI} = \text{G}^6\text{H}^{10}.$$

Cette transformation peut s'accomplir en deux phases distinctes et le monoiodhydrate de diallyle est le produit de la première phase. A ce monoiodhydrate correspond un groupe de composés analogues, savoir : un chlorhydrate, un monoacétate, un monohydrate. C'est ce groupe de composés que nous allons décrire.

Monoiodhydrate de diallyle.

Il se forme en même temps que le diiodhydrate de diallyle, par l'action de l'acide iodhydrique sur le diallyle. Il prend naissance en quantité d'autant plus grande qu'on a employé moins d'acide iodhydrique dans la préparation. On le sépare du diiodhydrate par la distillation dans le vide à 130 degrés. Le monoiodhydrate passe avec une certaine quantité de produits bouillant à une plus basse température (notamment du diallyle non combiné).

On le purifie par distillation fractionnée en recueillant ce qui passe de 160 à 170 degrés, et, dans une seconde distillation, de 164 à 166 degrés.

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$\text{G}^6\text{H}^{11}\text{I} = \text{G}^6\text{H}^{10},\text{HI},$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0gr,488 de matière ont donné 0,240 d'eau et 0,600 d'acide carbonique.

II. 0gr,355 de matière ont donné 0,170 d'eau et 0,452 d'acide carbonique.

III. 0gr,5095 de matière ont donné 0,252 d'eau et 0,634 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expériences.			Théorie.
Carbone........	33,55	34,72	33,94	34,29
Hydrogène......	5,46	5,31	5,49	5,23
Iode...........	»	»	»	60,48
				100,00

Le monoiodhydrate de diallyle constitue un liquide incolore (1), d'une densité de 1,497 à 0 degré. Il bout de 164 à 166 degrés.

On a fait réagir le monoiodhydrate de diallyle bouillant de 160 à 170 degrés sur une quantité équivalente d'oxyde d'argent humide. Au bout de vingt-quatre heures, on a distillé, et l'on a décanté le liquide léger qui surnageait l'eau condensée dans le récipient. Ce liquide déshydraté par le chlorure de calcium a passé à la distillation de 60 à 180 degrés.

On en a séparé trois produits :

1° Un liquide bouillant de 60 à 70 degrés, et qui paraissait être, d'après sa composition, un mélange de diallyle et d'hexylène. La partie soumise à l'analyse a passé de 65 à 70 degrés et renfermait C = 85,9 H = 14,3. La formule

$$\text{Є}^6H^{12}$$

exige

$$C = 85,7$$
$$H = 14,3$$

2° Un liquide bouillant de 130 à 140 degrés et qui offrait la composition $\text{Є}^6H^{12}\text{Ѳ}$.

$0^{gr},2875$ de ce liquide ont donné 0,312 d'eau et 0,755 d'acide carbonique.

(1) J'ai observé à plusieurs reprises qu'un produit qui s'était coloré pendant la distillation s'est ensuite décoloré du jour au lendemain.

En centièmes :

		$C^6H^{12}O$.
Carbone............	71,61	72,00
Hydrogène..........	12,04	12,00

Ce corps est probablement identique avec l'alcool ou pseudo-alcool qui résulte de l'action de la potasse sur le monoacétate allylénique, et qui sera décrit plus loin.

3° Un liquide bouillant à 180 degrés, et qui pouvait être l'éther du pseudo-alcool $Є^6H^{12}Θ$. Toutefois, je n'ai obtenu ce corps qu'en très-petite quantité, et les analyses que j'en ai faites ont donné un excès d'hydrogène.

Les équations suivantes représentent les réactions qui donneraient naissance à ces produits :

$$Є^6H^{11}I + AgHΘ\,(1) = Є^6H^{10} + H^2Θ + AgI,$$
$$Є^6H^{11}I + AgHΘ = Є^6H^{12}Θ + AgI,$$
$$2Є^6H^{11}I + Ag^2Θ = (Є^6H^{11})^2Θ + 2AgI.$$

Il est difficile de rendre compte de la formation de l'hexylène. Il est possible que le monoiodhydrate de diallyle employé ait renfermé une certaine quantité d'iodhydrate d'hexylène $Є^6H^{13}I$. Ce dernier pourrait se former par suite d'une action réductrice du diallyle sur l'acide iodhydrique :

$$Є^6H^{10} + 3HI = Є^6H^{13}I + I^2.$$

S'il en était ainsi, il est probable que les autres produits formés dans cette réaction étaient mélangés d'une certaine quantité de produits hexyliques correspondants (2).

---

(1) Au lieu de

$$Ag^2Θ + H^2Θ.$$

(2) J'ai trouvé en effet, dans une expérience où j'avais employé de l'acide iodhydrique incolore, que cet acide s'était coloré par un peu d'iode mis en liberté; mais cette quantité d'iode m'a paru insignifiante, et, de plus, le monoiodhydrate que j'en ai retiré offrait exactement la composition répondant à la

Monochlorhydrate de diallyle.

Il se forme en même temps que le dichlorhydrate par l'action de l'acide chlorhydrique sur le diallyle. Il passe de 130 à 140 degrés.

Voici l'analyse d'un liquide qui a passé de 130 à 135 degrés.

$0^{gr},291$ de matière ont donné 0,241 d'eau et 0,637 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	C^6H^{10},HCl
Carbone............	59,69	60,75
Hydrogène..........	9,19	9,28
Chlore..............	»	29,97
		100,00

Bien qu'elle ne soit pas tout à fait correcte (le produit analysé renfermait sans doute une petite quantité de dichlorhydrate), cette analyse ne peut laisser aucun doute sur la formule G^6H^{10},HCl.

Le monochlorhydrate de diallyle est un liquide plus dense que l'eau, doué d'une odeur faiblement aromatique.

Monoacétate diallylénique.

J'ai dit, en indiquant la préparation du diacétate diallylénique, qu'il convenait de recueillir à part le liquide bouil-

---

formule

$$G^6H^{11}I.$$

Dans d'autres expériences, j'ai remarqué que le produit de la réaction de l'acide iodhydrique sur le diallyle était coloré en brun, l'excès d'iode ayant été enlevé. Une portion de la matière se serait-elle charbonnée pour fournir de l'hydrogène à une autre portion? ou bien certains échantillons de diallyle renfermeraient-ils de l'hexylène? Il m'est impossible, quant à présent, de répondre à ces questions.

lant de 110 à 180 degrés, lorsqu'on distille le produit de la réaction du diiodhydrate de diallyle sur l'acétate d'argent (page 162). Ce liquide distillé renferme beaucoup d'acide acétique et du monoacétate de diallyle; on le lave avec une solution de carbonate de soude, et après l'avoir séché sur du chlorure de calcium, on le distille et l'on recueille ce qui passe entre 150 et 160 degrés. Ce produit constitue le monoacétate allylénique.

Sa composition se déduit de l'analyse suivante :

0gr,360 de matière ont donné 0,330 d'eau et 0,890 d'acide carbonique.

	Expérience.	Théorie.
Carbone..........	67,42	67,60
Hydrogène........	10,17	9,85
Oxygène..........	»	»

Cette analyse s'accorde avec la formule :

$$\left.\begin{matrix}[C^6H^{10},H]' \\ C^2H^3O\end{matrix}\right\}O.$$

Le monoacétate diallylénique est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau. Sa densité à 0 degré est égale à 0,912. Il est très-lentement attaqué par une solution de potasse caustique à 100 degrés. Après l'avoir chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie avec une lessive alcaline très-concentrée, on a pu en retrouver la plus grande partie par la distillation. On parvient à le saponifier facilement en le distillant sur la potasse récemment calcinée et réduite en poudre fine. Il se forme alors de l'acétate de potasse, le point d'ébullition s'abaisse, mais pas au-dessous de 135 degrés.

J'ai vainement essayé de convertir le monoacétate allylénique en diacétate en le chauffant avec de l'acide acétique pendant plusieurs jours à 140 degrés. Le monoacétate a pu être séparé de l'acide acétique à l'aide d'une solution faible

de carbonate de soude : il a passé tout entier à la distillation au-dessous de 160 degrés.

Pseudo-alcool diallylénique.

J'ai isolé l'alcool ou plutôt le pseudo-alcool monoatomique correspondant à l'acétate qui vient d'être décrit, en traitant ce dernier par une quantité suffisante de potasse caustique solide.

C'est un liquide très-stable, doué d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau. Sa densité à 0 degré a été trouvée égale à 0,8604 et dans une autre expérience de 0,8625.

Il bout vers 140 degrés. Il prend aussi naissance par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le monoiodhydrate et sur le diiodhydrate de diallyle.

Sa composition se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},3175$ de matière ont donné 0,341 d'eau et 0,832 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},267$ du produit obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate de diallyle, et bouillant vers 140 degrés, ont donné 0,290 d'eau et 0,705 d'acide carbonique.

En centièmes :

	I.	II.	Théorie.
Carbone........	71,46	72,01	72,00
Hydrogène......	11,92	12,05	12,00
Oxygène........	»	»	16,00
			100,00

J'ai nommé provisoirement le corps que je viens de décrire pseudo-alcool diallylénique pour marquer son origine et son mode de formation. Il est au monoiodhydrate de diallyle ce que l'hydrate d'amylène est à l'iodhydrate d'amylène. Il constitue un des pseudo-alcools (il est possible qu'il en existe plusieurs) qui se distinguent de l'hydrate d'hexylène ou pseudo-alcool hexylique par 2 atomes d'hydrogène en moins.

Je l'aurais nommé monohydrate de diallyle, si je ne croyais pas devoir réserver ce nom au principal produit de l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate de diallyle que je vais décrire.

Lorsqu'on traite le pseudo-alcool diallylénique par une solution concentrée d'acide iodhydrique, le mélange s'échauffe et il se sépare bientôt une couche d'un liquide insoluble, plus léger que l'eau, lequel devient plus lourd que l'eau lorsqu'on chauffe le tout à 100 degrés ; le liquide constitue alors du diiodhydrate de diallyle, comme le montre l'analyse suivante :

$0^{gr},487$ d'un produit chauffé dans le vide à 140 degrés ont donné 0,168 d'eau et 0,350 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone..........	21,8	21,3
Hydrogène.... ...	3,8	3,5
Iode......	»	»

Monohydrate de diallyle.

Ce corps se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur le diiodhydrate de diallyle, action que j'ai déjà décrite page 160. Je l'ai étudiée à plusieurs reprises et en opérant sur plus de 200 grammes de diiodhydrate.

J'ai pu séparer quatre produits différents du liquide éthéré qui a passé à la distillation, la réaction du diiodhydrate sur l'oxyde d'argent humide étant terminée. Ces produits sont :

1° Du diallyle régénéré bouillant vers 60 degrés.

2° Du monohydrate bouillant de 90 à 100 degrés : c'est le produit principal de la réaction.

3° Une petite quantité d'un liquide bouillant de 130 à 140 degrés et qui possédait le point d'ébullition et la composition du pseudo-alcool diallylénique. Son analyse est rapportée à la page 173.

4° Un liquide bouillant vers 180 degrés et qui constitue probablement l'éther $[C^6H^{10}, H]^2 O$.

La réaction de l'oxyde d'argent humide sur le diiodhydrate de diallyle est donc complexe. Le diallyle est régénéré par la séparation de deux molécules d'acide iodhydrique du diiodhydrate de diallyle. Mais ce diiodhydrate peut perdre une seule molécule d'acide iodhydrique pour se transformer en monoiodhydrate, lequel, au contact de l'oxyde d'argent humide, donne le pseudo-alcool correspondant :

$$C^6H^{10}, H^2I^2 - HI = C^6H^{10}, HI,$$
$$C^6H^{10}, HI + AgHO = [C^6H^{10}H]' HO.$$

Quant au monohydrate de diallyle, je pense qu'il se forme par la substitution pure et simple de l'oxygène aux deux atomes d'iode du diiodhydrate :

$$C^6H^{10}, H^2I^2 + Ag^2O = C^6H^{10}, H^2O + 2AgI.$$

Le monohydrate de diallyle est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur aromatique très-pénétrante. Convenablement purifié, il bout de 93 à 95 degrés. Sa densité à 0 degré est égale à 0,8367.

Sa composition se déduit de l'analyse suivante :

0gr,2075 de matière (point d'ébullition, 93-95 degrés) ont donné 0,2325 d'eau et 0,5505 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone...........	72,35	72,00
Hydrogène........	12,43	12,00
Oxygène..........	»	16,00
		100,00

La formule $C^6H^{12}O$ a été contrôlée par une détermination de la densité de vapeur. Voici les données de l'expé-

rience :

Température du bain...........	178°
Température de la balance......	27°
Baromètre	$0^{m},762$
Capacité du ballon.............	140^{cc}
Excès de poids................	$0^{gr},2225$
Air restant..................	$0^{cc},5$

On tire de là, pour la densité de vapeur cherchée, le chiffre 3,60; le chiffre théorique est 3,46.

Le monohydrate de diallyle est insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on le mêle à une solution concentrée et incolore d'acide iodhydrique, une réaction très-violente s'accomplit aussitôt. Le mélange s'échauffe et se colore fortement. L'action est tellement énergique, qu'une partie du liquide est projetée hors du vase, si l'on opère brusquement.

Si l'on a employé un excès d'acide iodhydrique, on trouve le lendemain un liquide noir, épais et très-dense, rassemblé sous la couche d'acide. Décoloré par la potasse, ce liquide a laissé, après la distillation dans le vide à 130 degrés, un produit très-épais, qui s'est fortement coloré et qui renfermait : C. 29,6; H. 4,7; I. 64,4. Ce n'était pas du diiodhydrate de diallyle. Dans une autre expérience, où l'on s'est contenté de sécher le produit dans le vide à 100 degrés, on a trouvé :

C..........	25,0
H..........	4,7

Il est possible, d'après ces analyses, que le produit en question soit un mélange de diiodhydrate de diallyle et d'iodhydrine diallylénique $[\mathrm{C}^6\mathrm{H}^{10}, \mathrm{H}^2]'\Theta$, HI.

Lorsqu'on chauffe le monohydrate avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, il se forme du dichlorhydrate de diallyle.

On a analysé le produit qui provenait de cette réaction

et qui avait passé à 175 degrés. On y a trouvé

C..........	47,79
H.........	7,93

au lieu de

C..........	46,45
H.........	7,73

On a chauffé pendant quatre jours à 120 degrés un mélange de 1 volume de monohydrate de diallyle avec 2 volumes d'acide acétique anhydre. Le liquide ayant été traité par l'eau et par le carbonate de soude, il s'est séparé une couche d'un produit insoluble qui a été soumis à la distillation fractionnée. Il a passé d'abord de l'hydrate non altéré, puis le thermomètre s'est élevé jusqu'à 200 degrés. Les dernières gouttes qui ont passé présentaient à peu près la composition du diacétate de diallyle.

0^{gr},180 de matière ont donné 0,151 d'eau et 0,401 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone...........	60,7	59,40
Hydrogène.........	9,3	8,91
Oxygène...........	»	31,69
		100,00

On voit, par ces expériences, que le monohydrate de diallyle peut régénérer des combinaisons diatomiques du diallyle en réagissant sur l'acide iodhydrique et sur l'acide acétique. Il se comporte dans ces circonstances comme l'oxyde ou l'anhydride (l'éther) correspondant au dihydrate de diallyle. Il est à ce corps ce que l'oxyde d'hexylène est au glycol hexylique, et on pourrait le nommer *pseudoxyde hexylique*. Nous avons pu constater que l'isomère de ce corps, le pseudo-alcool diallylénique, peut aussi régénérer le diiodhydrate diallylénique en réagissant sur un excès

d'acide iodhydrique. Mais la réaction est bien moins énergique que dans le cas du pseudoxyde dont il s'agit.

Le mode de formation de ces deux corps et leurs réactions semblent répandre une lumière suffisante sur les relations d'isomérie qui les unissent.

Le monoiodhydrate de diallyle et l'hydrate correspondant ou le pseudo-alcool diallylique sont évidemment les analogues de l'iodhydrate d'amylène et de l'hydrate d'amylène. Seulement les premiers sont plus stables que les seconds, circonstance qu'on s'explique aisément en considérant que le diallyle, plus éloigné de l'état de saturation que l'amylène, doit retenir plus fortement l'acide iodhydrique et l'eau. Nous n'admettons point que celle-ci soit toute formée dans le pseudo-alcool diallylique; et appliquant à ce corps et à l'iodhydrate correspondant l'hypothèse que nous avons développée (p. 154) sur l'hydrate d'amylène, nous représenterons leur constitution par les formules :

Monoiodhydrate de diallyle...... $[(C^6H^{10})''H]'I$,
Pseudo-alcool correspondant..... $[(C^6H^{10})''H]'(HO)$.

On voit que dans ce dernier composé un atome d'hydrogène, celui qui provient de l'acide iodhydrique, est rivé au groupe diallyle $(C^3H^5)^2 = C^6H^{10}$, et que le second atome d'hydrogène (de l'hydrate) est rivé à l'oxygène typique dans le groupe (HO).

Dans le monohydrate de diallyle, au contraire, les deux atomes d'hydrogène (de l'hydrate) sont unis au groupe

$$(C^3H^5)^2 = (C^6H^{10})^{iv},$$

et nous pouvons représenter leurs rapports avec ce groupe par les formules :

Diiodhydrate de diallyle.......... $[(C^6H^{10})^{iv}H^2]''I^2$,
Monohydrate de diallyle ou pseudoxyde hexylique............... $[(C^6H^{10})^{iv}H^2]''O$.

Dans le diiodhydrate les deux atomes d'hydrogène et les deux atomes d'iode saturent les affinités de certains atomes de carbone du groupe diallyle. Mais comme les deux atomes d'hydrogène ont été ajoutés par l'acide iodhydrique, ils ne sont point rivés si fortement que le seraient les deux atomes d'hydrogène correspondants dans le diiodure ou dans le dibromure d'hexylène

$$\text{Є}^6H^{12}I^2.$$

Dans le pseudoxyde l'oxygène remplace les deux atomes d'iode. Ce n'est point de l'oxygène typique, c'est-à-dire saturé en partie par un atome d'hydrogène dans un résidu HΘ. Comme l'iode de l'iodhydrate, il est en rapport avec le carbone par ses deux affinités. Il joue le même rôle que l'atome d'oxygène dans l'oxyde d'hexylène

$$\text{Є}^6H^{12}\Theta.$$

Seulement il est moins fortement rivé au carbone, et au moindre choc il va rejoindre les deux atomes d'hydrogène, qui sont dans le même cas, pour former de l'eau.

L'hypothèse qui vient d'être développée peut s'appliquer au dihydrate de diallyle. Il nous suffira, pour faire comprendre notre pensée, de représenter la constitution de ce corps par la formule typique

$$\left.\begin{matrix}[(\text{Є}^6H^{10})^{\text{IV}}, H^2]'' \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2,$$

analogue à la formule

$$(\text{Є}^6H^{10})^{\text{IV}}\left\{\begin{matrix}H^2 \\ (H\Theta)^2\end{matrix}\right.$$

que nous avons donnée plus haut. Ici les deux atomes d'oxygène sont typiques ; car une de leurs affinités est saturée par un atome d'hydrogène du groupe ou résidu typique (HΘ).

TROISIÈME PARTIE.

Glycol hexylique.

Pour établir le fait de l'isomérie entre le dihydrate de diallyle et le glycol hexylique, il m'a paru indispensable de préparer ce dernier composé. En effet, le fait dont il s'agit ne peut ressortir avec certitude que de l'étude comparative des propriétés des deux corps.

J'ai préparé le glycol hexylique à l'aide du procédé général que j'ai décrit pour la préparation des glycols. De l'hexylène préparé à l'aide de la mannite, selon le procédé de MM. Wanklyn et Erlenmeyer, a été placé dans un mélange réfrigérant et additionné de petites quantités de brome, jusqu'à ce que la liqueur fût devenue rouge. Il s'est formé du dibromure d'hexylène.

Ce corps n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté. Lorsqu'on essaye de distiller à la pression ordinaire le liquide rouge en question, après l'avoir décoloré par la potasse, il commence à bouillir vers 80 degrés, et le thermomètre monte rapidement à 180 degrés. Entre 190 et 200 degrés il passe un liquide bromé, mais en même temps il se dégage des torrents de gaz bromhydrique, et à 200 degrés il reste encore une quantité notable d'un liquide coloré en noir et qui constitue sans doute un mélange de dérivés bromés du bromure d'hexylène.

J'ai obtenu le même résultat en opérant sur de l'hexylène que M. E. Caventou avait préparé par l'action de la potasse sur le chlorure d'hexyle $\text{G}^6H^{13}Cl$ résultant de l'action du chlore sur l'hydrure d'hexyle. Ce dernier avait été retiré du pétrole d'Amérique. L'hexylène dont il s'agit avait passé à la distillation entre 66 et 69 degrés.

Le bromure d'hexylène non distillé provenant de l'une et de l'autre source a été versé sur une quantité équivalente

d'acétate d'argent, et le tout a été délayé dans l'éther et introduit dans un ballon qu'on a chauffé au bain d'huile. L'éther ayant été distillé et recueilli, on a maintenu la température à 120 degrés pendant deux jours. Après le refroidissement la masse a été épuisée par l'éther et le liquide éthéré a été distillé. Ce liquide était coloré en jaune-brun. L'éther ayant passé, la température s'est élevée rapidement à 120 degrés, puis le thermomètre a monté graduellement jusqu'au-dessus de 320 degrés.

On a retiré du liquide bouillant entre ces limites de température deux produits :

1° De l'hexylglycol acétique bouillant de 200 à 220 degrés;

2° Un liquide bouillant de 300 à 320 degrés, et qui pouvait renfermer, d'après son point d'ébullition élevé, un acétate d'hexylglycérine (1).

L'*hexylglycol diacétique* est un liquide incolore d'une consistance oléagineuse. Il bout de 215 à 220 degrés. Sa densité à zéro a été trouvée égale à 1,014. Il est insoluble dans l'eau. Sa composition répond à la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^{12} \\ (C^2H^3O)^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},287$ d'un produit bouillant de 210 à 220 degrés ont donné 0,238 d'eau et 0,625 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},310$ d'un produit bouillant de 215 à 220 degrés ont donné 0,256 d'eau et 0,673 d'acide carbonique.

---

(1) Dans la première communication que j'ai faite sur l'hexylglycol, j'ai dit, par erreur, que ce corps présentait exactement la composition d'un acétate d'hexylglycérine. Je dois ajouter qu'ayant été saponifié par la baryte il a donné de l'hexylglycol et une matière épaisse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, renfermant de la baryte, et dont la composition n'a pas répondu à celle de l'hexylglycérine.

En centièmes :

	Expériences.		
	I.	II.	Théorie.
Carbone.......	59,37	59,21	59,40
Hydrogène.....	9,20	9,16	8,91
Oxygène.......	»	»	31,69
			100,00

Lorsqu'on le traite par la potasse récemment calcinée et réduite en poudre fine, l'hexylglycol diacétique s'échauffe : il se forme de l'acétate de potasse et de l'hexylglycol est mis en liberté. L'opération doit être faite avec précaution, en ajoutant la potasse par petites portions et en quantité exactement suffisante pour saponifier le diacétate. Il est bon de faire l'opération en deux fois et de distiller le liquide lorsqu'on a ajouté les $\frac{2}{3}$ ou les $\frac{3}{4}$ de la quantité de potasse nécessaire. On ajoute alors le reste de la potasse, par petites portions, au liquide distillé qu'on a soin de chauffer dans un petit ballon, et dont on essaye de temps en temps la réaction à l'aide d'un papier de tournesol rouge.

Dès que la liqueur devient franchement alcaline on la distille. L'hexylglycol passe au-dessus de 200 degrés.

Le *glycol hexylénique* constitue un liquide incolore, épais, miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Il se dissout incomplétement dans l'eau lorsqu'on a employé trop ou trop peu de potasse pour la saponification de l'acétate.

La densité de l'hexylglycol à 0 degré est égale à 0,9669. J'ai trouvé celle du dihydrate de diallyle, son isomère, égale à 0,9202.

Le glycol hexylénique bout vers 207 degrés. Le point d'ébullition est inférieur de quelques degrés à celui du dihydrate de diallyle. On remarque qu'il est situé de 20 à 25 degrés au-dessus du point d'ébullition de l'amylglycol. Ainsi, l'anomalie que j'avais signalée dans les points d'ébullition des glycols cesse à partir du cinquième terme de la

série, résultat facile à comprendre, puisque le point d'ébullition de ces composés ne pouvait pas s'abaisser indéfiniment avec l'augmentation de leur complication moléculaire.

La composition du glycol hexylénique est représentée par la formule

$$C^6H^{14}O^2,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},2605$ d'un produit qui avait passé à la distillation entre 205 et 210 degrés ont donné 0,281 d'eau et 0,583 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone............	61,07	61,01
Hydrogène	11,97	11,86
Oxygène............	»	27,13
		100,00

Le glycol hexylénique se dissout complétement dans l'acide chlorhydrique très-concentré; mais la liqueur brunit au bout de quelque temps, et il se sépare une couche d'un liquide noir plus léger que l'acide et qui augmente lorsqu'on chauffe pendant quelques heures à 100 degrés. Cette substance ne possède pas un point d'ébullition constant. Elle a passé de 100 à 250 degrés. On n'a pu en séparer le chlorure $C^6H^{12}Cl^2$ (1).

On sait, au contraire, que dans les mêmes circonstances le dihydrate de diallyle se convertit entièrement en dichlorhydrate (p. 166).

---

(1) Dans la portion passant de 170 à 200 degrés, on a trouvé C = 64,5; H = 10,6.

La formule

$$C^6H^{12}Cl^2$$

exigerait

C...........	46,4
H..........	7,7

La liqueur d'où la substance noire avait été séparée renfermait une certaine quantité d'hexylglycol chlorhydrique. Après l'avoir neutralisée par le carbonate de potasse, on a ajouté un excès de potasse caustique et on a distillé. Il a passé une petite quantité d'un liquide plus léger que l'eau, doué d'une odeur agréable, bouillant vers 115 degrés.

L'analyse a montré que ce corps était de l'*oxyde d'hexylène*.

0gr,185 de matière ont donné 0,203 d'eau et 0,489 d'acide carbonique.

En centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	72,05	72,00
Hydrogène	12,12	12,00
Oxygène	»	16,00
		100,00

L'hexylglycol se mêle, en s'échauffant, avec une solution concentrée d'acide iodhydrique. Le liquide, exposé pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie, s'est fortement coloré en brun par suite de la réduction de l'acide iodhydrique. Le tout ayant été neutralisé et décoloré par la potasse, on a distillé. Il a passé avec les vapeurs aqueuses un liquide plus dense que l'eau. Après l'avoir séparé et desséché, on l'a soumis à la distillation. Plus de la moitié a passé de 165 à 170 degrés. Ce produit était de l'iodhydrate d'hexylène.

0gr,142 ont donné 0,079 d'eau et 0,176 d'acide carbonique; d'où l'on tire $C = 33,8$, $H = 6,2$.

La formule

$$C^6H^{13}I$$

exige

C	33,9
H	6,1

Mis en contact avec du benzoate d'argent, une portion de

ce liquide a réagi immédiatement et énergiquement sur ce sel, en mettant en liberté une certaine quantité d'hexylène, réaction caractéristique des iodhydrates d'hydrogènes carbonés.

L'action que l'acide iodhydrique exerce sur l'hexylglycol est donc analogue à celle que cet acide exerce sur le butylglycol et le propylglycol. Il y a réduction et formation d'un iodhydrate, car je suis porté à croire que les deux derniers glycols donnent, non pas les iodures de propyle et de butyle, mais leurs isomères les iodhydrates correspondants. Quoi qu'il en soit, l'équation suivante exprime la réaction de l'acide iodhydrique sur le glycol hexylique :

$$\left.\begin{matrix}\text{G}^6\text{H}^{12}\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 3\text{HI} = 2\text{H}^2\Theta + \text{G}^6\text{H}^{12},\text{HI} + \text{I}^2.$$

Nous avons fait remarquer que l'isomère de ce dernier corps, le dihydrate de diallyle, se comporte d'une manière différente avec l'acide iodhydrique (p. 167).

Les expériences qui viennent d'être rapportées ne laissent aucun doute, ce me semble, sur le fait de l'isomérie entre le dihydrate de diallyle et le glycol hexylénique. Nous avons essayé d'interpréter cette isomérie en admettant que les deux atomes d'hydrogène ajoutés au diallyle par l'acide iodhydrique, et qui saturent les affinités non satisfaites de certains atomes de carbone, ne sont pas rivés aussi fortement à ce radical que le sont les atomes d'hydrogène correspondants dans l'hexylène.

Les formules

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(\text{G}^6\text{H}^{12})''\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Glycol hexylique.}} \quad \text{et} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}[(\text{G}^6\text{H}^{10})^{\text{IV}}\text{H}^2]''\\ \text{H}^2\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Dihydrate de diallyle.}}$$

expriment cette pensée.

Ajoutons que la théorie permet de prévoir l'existence de dihydrates isomériques avec le dihydrate de diallyle. Et

cette isomérie, qu'il ne faut point confondre avec celle que nous venons d'établir, se fonderait sur l'existence d'hydrogènes carbonés isomériques avec le diallyle $(G^3H^5)^2$. Celui-ci se forme par l'addition d'un groupe allyle à un autre groupe allyle, et il est fort possible que ce mode de formation imprime aux atomes un arrangement particulier, et que les deux atomes de carbone qui soudent les deux groupes G^3H^5 soient moins fortement rivés ensemble que les atomes correspondants dans la chaîne des six atomes de carbone du carbure G^6H^{10} qui serait dérivé de l'hexylène.

On constate une différence du même genre entre l'hydrogène qui s'ajoute au diallyle dans le diiodhydrate $[(G^3H^5)^2H^2]''I^2$ et l'hydrogène correspondant de l'hexylène $(G^6H^{12})''$.

MÉMOIRE SUR LA POUDRE-COTON (PYROXYLE),

au sujet des nouveaux procédés de M. le général autrichien baron Lenk, pour la fabrication et l'emploi de cette matière;

PAR M. PELOUZE,
Membre de l'Institut,

ET M. MAUREY,
Commissaire des poudres.

I. — Fabrication du pyroxyle en France et en Autriche.

Nous désignerons la poudre-coton sous le nom de pyroxyle qu'elle a reçu de la Commission française formée le 3 décembre 1846 par le Ministre de la guerre, et qui a prévalu dans le Service des poudres et salpêtres. On sait que, peu de temps après la découverte de M. Schœnbein, la fabrication de cette nouvelle matière explosive fut organisée sur une assez grande échelle à la poudrerie du Bouchet. Cet établissement en a fourni, de 1847 à 1848, environ 5000 kilogrammes pour les expériences si nombreuses

exécutées en France, afin de substituer le pyroxyle à la poudre dans les mines et dans les armes à feu.

Les expériences faites en Autriche, dans le même but, ne paraissent remonter qu'à l'année 1851 ; mais elles ont été poursuivies plus longtemps que dans les autres pays, grâce à la persévérance de M. le général Lenk qui fit partie de la première Commission allemande réunie à Mayence, et qui, depuis, n'a cessé de s'occuper de cette question. Jusqu'en 1862, la fabrication du pyroxyle autrichien était restée mystérieuse. « C'est, écrivait de Vienne, le 15 novembre 1861, M. le commandant d'Andlau, un secret que le temps fera seul connaître. » On ne laissait entrer aucun étranger dans la fabrique d'Hirtenberg où le procédé de M. le général Lenk était mis en pratique. M. le commandant d'Andlau ajoutait qu'après des essais qui avaient été des plus satisfaisants, l'empereur d'Autriche avait décidé l'adoption d'un nouveau matériel pour l'emploi de la poudre-coton dans toute l'artillerie de campagne.

Deux objections capitales ont empêché jusqu'à présent en France la substitution du pyroxyle à la poudre : l'une est basée sur l'effet brisant qu'il exerce contre les parois des armes ; l'autre sur les accidents de décomposition et d'explosion spontanées que l'on a signalées, d'abord en France, et plus tard à l'étranger. Nous rencontrons aussi ces objections dans les documents communiqués par M. le général Lenk, lesquels, bien que rédigés dans un sens favorable à ses idées, n'en révèlent pas moins, en les combattant, des opinions contraires, notamment dans le sein du Comité de l'artillerie autrichienne. Ces opinions paraissent même avoir pris, dans ces dernières années, un tel ascendant, que l'on a maintenant renoncé au matériel spécial d'artillerie créé pour l'emploi du pyroxyle. Si la fabrication de cette matière en Autriche n'est pas encore abandonnée, elle est au moins considérablement réduite, surtout depuis une explosion survenue en juillet 1862.

Cet accident, comme les explosions de Vincennes et du Bouchet, antérieures de quatorze années, n'a pu s'expliquer que par une inflammation spontanée. Il serait superflu de revenir sur les faits constatés en France; mais nous croyons devoir citer, relativement à l'explosion autrichienne, le passage suivant d'un Rapport officiel : « Le procès-verbal qui a été dressé le 31 juillet 1862, à la suite de l'explosion qui avait eu lieu la nuit précédente dans le magasin n° 9, près Simmering, lequel contenait de la poudre et du coton-poudre, suppose, puisqu'on n'a pu trouver la cause, que cette explosion est due à la combustion spontanée du coton-poudre. »

Nous n'avons point obtenu de M. le général Lenk la copie de ce procès-verbal. A nos demandes d'explication, il s'est contenté de répondre que l'enquête n'ayant point constaté la cause de l'accident, il pouvait être attribué tout aussi bien à la poudre qu'au pyroxyle. Il nous est cependant impossible d'admettre ce dernier point; car depuis plusieurs siècles on n'a jamais observé de cas d'inflammation spontanée ni dans les magasins à poudre, ni dans les munitions de guerre, ni dans celles des chasseurs et des mineurs, tandis que le pyroxyle, qui n'est encore qu'à ses débuts, en a présenté des cas multipliés dans les laboratoires où ils se sont manifestés sous les yeux des chimistes, et dans des magasins dont l'explosion n'a pu s'expliquer autrement. A cet égard, nous ferons observer que l'un des documents reçus d'Autriche assimile à des inflammations spontanées les explosions qui peuvent se produire pendant que la poudre est en cours de fabrication. Cette assimilation n'est point exacte. On ne doit pas confondre en effet les explosions qui ne sont dues qu'à des accidents de fabrication, tels qu'un choc, un gravier, une imprudence d'ouvrier, un dérangement de mécanisme, avec celles qui se produisent postérieurement à la fabrication par des réactions entre les éléments du composé.

M. le général Lenk ne conteste pas les réactions qui peuvent causer l'inflammation du pyroxyle lorsqu'elles dégagent une chaleur suffisante ; seulement il croit qu'on peut les prévenir en apportant dans la préparation de cette matière diverses précautions qu'il a fait connaître récemment.

Son procédé se base sur les mêmes réactions chimiques que celui qu'on suivait à la poudrerie du Bouchet il y a dix-sept ans, et que l'un de nous a décrit dans un Mémoire du 12 février 1849. Le pyroxyle autrichien, de même que le pyroxyle français, est un composé résultant de l'immersion du coton dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. On peut faire varier les proportions de ces acides dans des limites assez larges sans modifier la qualité du produit. Toutefois, l'auteur du Mémoire de 1849 indiquait comme ayant le mieux réussi dans ses expériences le mélange de 3 volumes d'acide azotique avec 7 volumes d'acide sulfurique équivalant en poids à 1 d'acide azotique pour 2,86 d'acide sulfurique. C'est à peu près 1 du premier acide pour 3 du second, rapport adopté par M. le général Lenk. A Hirtenberg, on fait arriver chaque acide par un orifice de petite dimension dans le récipient où s'opère le mélange, afin de modérer l'élévation de la température. Au Bouchet, où l'on ne prenait pas cette précaution, on observait une élévation d'environ 20 degrés, mais on préparait le mélange assez d'avance pour qu'il eût le temps de redescendre à la température de l'air ambiant avant l'immersion du coton.

Au reste, des différences de cet ordre ne peuvent certainement avoir aucune influence sur les qualités de pyroxyle. Nous allons exposer celles auxquelles M. le général Lenk attache plus d'importance. Suivant lui, la méthode du Bouchet, dans laquelle l'immersion s'effectue à raison de 200 grammes de coton pour 2 litres de mélange, ne donnerait pas un produit identique à celui qu'on obtient en opé-

rant avec une proportion de mélange beaucoup plus considérable et au moyen d'un appareil particulier. Cet appareil est une auge rectangulaire divisée dans sa longueur en trois compartiments et maintenue à la température d'un courant d'eau qui circule entre de doubles parois. Le premier compartiment est un réservoir qui fournit le mélange d'acides au deuxième de manière à entretenir un bain de 30 kilogrammes pour 100 grammes de coton. On trempe donc le coton dans trois cents fois son poids d'acides. On l'y agite, et dès qu'il paraît complétement imbibé, ce qui n'exige qu'une minute environ, on le retire pour le mettre sur un petit égouttoir disposé convenablement au-dessus du bain, et on lui fait subir une pression réglée de manière à y laisser toujours le même poids d'acides. Avec un peu d'habitude on obtient régulièrement $1^{kil},150$ pour le poids de la masse pressée ; par conséquent les 100 grammes de coton prennent au bain $1^{kil},050$. Les opérations continuent indéfiniment dans le même bain, en y remplaçant chaque fois par $1^{kil},050$ de mélange neuf ce que le coton lui fait perdre.

On enlève le coton de l'égouttoir pour le mettre dans le troisième compartiment ; puis, lorsqu'il est en quantité suffisante pour remplir à peu près ce dernier, on l'en extrait pour le déposer dans des vases où il séjourne quarante-huit heures. Ces vases sont entourés d'eau, afin que la température n'y prenne point une élévation qui pourrait produire une décomposition.

Le contenu de ces vases est versé dans une essoreuse dont la rotation expulse en quelques minutes les $\frac{3}{4}$ des acides non combinés. Ces acides affaiblis ne rentrent point dans la fabrication ; on les rend au fournisseur qui donne en échange de l'acide sulfurique concentré.

Pour enlever le restant des acides, on lave le coton en l'agitant dans de l'eau courante et en l'y laissant immergé pendant six semaines. Au bout de ce temps, le coton est une

seconde fois essoré, puis lessivé dans une dissolution bouillante de carbonate de potasse à 2 degrés Baumé. On le repasse dans de l'eau pure jusqu'à ce qu'il ne manifeste plus de réaction alcaline.

Enfin, après un troisième et dernier essorage, le coton est séché à l'air lorsque le temps est favorable, ou autrement, dans une étuve dont la température ne dépasse pas 20 degrés.

Tel est le procédé de M. le général Lenk.

Au Bouchet, les mêmes opérations s'effectuaient dans le même ordre, mais avec les différences suivantes : 1° dans la proportion de coton relativement aux acides, ainsi que nous l'avons expliqué ci-dessus ; 2° dans la durée de l'imprégnation qui était d'une heure au lieu de quarante-huit heures ; 3° dans celle du lavage à l'eau courante (une heure ou une heure et demie au lieu de six semaines) ; 4° dans les machines exprimant les acides et l'eau qui étaient des presses à vis au lieu d'essoreuses ; 5° dans la manière de neutraliser les dernières traces acides : à cet effet, on employait à froid une lessive de cendres où le coton restait plongé pendant vingt-quatre heures, tandis que M. le général Lenk le fait bouillir quelques minutes dans une dissolution de carbonate de potasse.

Nous trouvons ici l'occasion de placer un mot de réponse à une assertion que nous avons lue dans un Rapport allemand dont M. le général Lenk nous a communiqué la traduction anglaise. On y prétend que le *coton français* conservait après le lavage tant d'acide libre, qu'un lit de cendres de bois fut neutralisé par son contact et devint acide après un long usage. Un coton resté pendant vingt-quatre heures, comme celui du Bouchet, dans une lessive alcaline, ne peut produire un pareil résultat.

L'emploi des essoreuses a sur celui des presses l'avantage de ménager les fibres du coton. Il peut donc en résulter un produit plus satisfaisant à l'œil, mais il est évident que

cette modification n'influe point sur la composition chimique.

Nous ne discuterons pas les autres différences existant entre le procédé du Bouchet et celui d'Hirtenberg. Le moyen le plus certain d'apprécier l'influence qu'elles peuvent, en définitive, exercer, est de comparer les produits de l'un et de l'autre. C'est ce que nous avons fait pendant trois mois, avec la coopération de M. Faucher, commissaire-adjoint des poudres, et de M. Chapoteaut, préparateur de l'un de nous.

Avant d'exposer les résultats de nos expériences comparatives, nous devons parler d'une dernière modification que M. le général Lenk a introduite dans la fabrication du pyroxyle autrichien.

Il s'agit de l'emploi du verre soluble, dans le but *de fermer les fibres du coton par la précipitation du silicate, de retarder le développement en gaz et puis d'éliminer les traces de l'acide qui pourraient s'y trouver.* (Les mots en italique sont extraits d'une note de M. le général Lenk.)

On applique cette préparation en disposant le pyroxyle dans une espèce d'essoreuse où débouche un tuyau qui verse dessus de la dissolution de verre à 12 degrés Baumé. On sèche le pyroxyle imprégné de cette manière, et on l'abandonne à l'air pendant un laps de temps suffisant pour que l'acide carbonique de l'atmosphère se combine avec la soude du verre, ce qui détermine la précipitation d'un silicate insoluble.

Le carbonate de soude étant enlevé par des lavages, le silicate devenu insoluble reste comme une sorte de gaîne adhérente aux fibres du coton auxquelles il ajoute environ 2 pour 100 du poids du pyroxyle.

Ici nous constatons une différence entre le pyroxyle autrichien et le pyroxyle français. En effet, on n'a jamais employé le verre soluble, en France, dans cette fabrication; mais nous allons montrer, en rendant compte de nos expé-

riences, que cette modification ne paraît pas avoir l'importance qui lui est attribuée par M. le général Lenk.

Ces expériences ont porté sur trois séries de pyroxyles.

Dans la première série, nous classons tous les échantillons en grand nombre qui ont été préparés et examinés au laboratoire, principalement dans le but de déterminer la quantité de pyroxyle produite par un poids donné de coton en faisant varier le dosage du mélange, sa proportion et la durée de l'imprégnation.

La deuxième série comprend trois échantillons de la fabrication Lenk : l'un, que M. le général Lenk a présenté comme spécimen de la fabrication d'Hirtenberg ; le second, qu'il a fait venir de Londres, et qui provient d'une fabrique montée par l'industrie particulière en Angleterre, à l'instar d'Hirtenberg ; le troisième, qui a été préparé sous nos yeux en suivant le procédé de M. le général Lenk.

Nous devons toutefois faire observer que, pour ce troisième échantillon, la durée de l'immersion dans l'eau courante n'a été que de quatre jours, au lieu de six semaines, et que l'on n'a pas employé de silicate de soude. Selon nous, un lavage de quatre jours a été bien suffisant pour ne point laisser d'acides. Le lavage à l'eau étant suivi d'un lessivage à la potasse, nous pensons même qu'on aurait pu l'abréger encore sans le moindre inconvénient. Quant au silicate de soude, il eût jeté de l'incertitude dans la détermination de la formule atomique du pyroxyle.

La troisième série comprend trois échantillons fabriqués suivant le procédé du Bouchet : l'un conservé de l'ancienne fabrication de 1847, et deux autres faits récemment. On s'est servi pour l'un de ces derniers du mélange Lenk (1 d'acide azotique pour 3 d'acide sulfurique), et pour l'autre d'un mélange de 1 volume d'acide azotique et 2 volumes d'acide sulfurique, ce qui équivaut en poids à 1 partie du premier acide pour 2,46 du second. Cette proportion était désignée au Bouchet sous le nom de *volumes inégaux*.

II. — Quantité de pyroxyle produite par un poids donné de cellulose.

Abstraction faite de quelques millièmes de matières étrangères, le coton purifié est de la cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ ou $C^{24}H^{20}O^{20}$. M. le général Lenk nous a communiqué la traduction anglaise d'un Rapport allemand signé par MM. Redtenbacher, Scohrtter et Schneider, qui attribue à son pyroxyle la formule

$$C^{12}H^{7}O^{7}, 3AzO^{5} \quad \text{ou} \quad C^{12}H^{7}(AzO^{4})^{3}O^{10},$$

ce qui équivaut à la composition suivante :

Carbone.......	24,24
Hydrogène.....	2,36
Oxygène.......	59,26
Azote.........	14,14
Total.....	100,00

L'équation de la réaction peut se poser de deux manières :

1° En admettant qu'au contact du mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique le coton perd de l'eau, qui est remplacée par le premier de ces acides :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 3AzO^{5} = C^{12}H^{7}O^{7}3AzO^{5} + 3HO;$$

2° Ou en supposant que l'hydrogène de la cellulose est remplacé par un nombre égal d'équivalents d'acide hypoazotique :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 3AzO^{5} = C^{12}H^{7}(AzO^{4})^{3}O^{10} + 3HO.$$

D'après cela, 100 parties de coton devraient produire 183 de pyroxyle. Or, en variant dans plus de cent expériences les proportions des corps dont la réaction donne cette matière explosive, nous ne sommes jamais parvenus à un rendement supérieur à 178.

Le Rapport allemand sé tait sur le rendement, qui, selon

nous, constitue cependant la base la plus solide de la composition du pyroxyle. Nous ne voulons pas dire par là que la détermination exacte du rendement du coton en pyroxyle rende inutile l'analyse élémentaire de ce dernier, mais il est nécessaire que l'analyse soit en harmonie avec le chiffre qui représente ce rendement.

Nos expériences sur les rendements ont été faites avec du coton de bonne qualité qui avait été préalablement lavé dans une dissolution bouillante de carbonate de potasse ou de savon, et débarrassé autant que possible de tout corps étranger, et particulièrement des fragments de graines de cotonnier. Avant de l'employer, on le séchait avec soin dans une étuve de Gay-Lussac, à une température comprise entre 100 et 115 degrés.

L'acide sulfurique marquait 66 degrés à l'aréomètre Baumé. L'acide azotique avait une densité de 1,500 à 9 degrés; il était légèrement nitreux et de couleur jaune.

Les proportions relatives des acides sulfurique et azotique ont été variées de manière à présenter : 1° la composition du mélange Lenk; 2° celles des volumes inégaux du Bouchet; 3° divers dosages intermédiaires entre 2 et 3 d'acide sulfurique pour 1 d'acide azotique.

Les proportions du mélange acide relativement au poids du coton ont été variées également, de manière à présenter celle usitée anciennement au Bouchet, celle indiquée par M. le général Lenk, et des proportions diverses croissant jusqu'à un cas limite, où le poids des acides était égal à 500 fois celui du coton.

Enfin la durée de l'immersion du coton dans les acides a varié depuis une heure jusqu'à soixante-six heures.

Dans toutes ces expériences, les rendements ont oscillé dans de faibles limites sans dépasser 178 pour 100 de coton.

Si l'on prend des acides étendus ou des acides concentrés, dans lesquels l'acide sulfurique entre en quantités considérables, par exemple 8 ou 10 parties contre 1 d'acide azo-

tique, on a des rendements moindres. Il ...
l'on diminue par trop la durée de l'immersion et qu'on la réduise à deux ou trois minutes. Du reste, dans ces différents cas, le produit n'est plus le pyroxyle tel qu'on l'obtient par les procédés du Bouchet et d'Hirtenberg ; il a des effets balistiques inférieurs, et il est généralement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

La plupart de ces faits avaient été observés à la poudrerie du Bouchet. L'un de nous avait même insisté sur la corrélation qui existe entre le rendement et l'énergie balistique, et montré que le dosage qui fournit la plus grande quantité de pyroxyle est celui qui le donne de la meilleure qualité.

Les rendements en fabrique, soit à Hirtenberg, soit à la poudrerie du Bouchet, sont loin d'atteindre ceux que l'on obtient au laboratoire sur de petites quantités. En effet, d'après M. le général Lenk, il faut $64^{kil},50$ de coton non desséché pour avoir 100 kilogrammes de pyroxyle, ce qui correspond à un rendement de 155. En supposant que le coton contienne 6 à 7 pour 100 d'humidité, le rendement du coton sec à Hirtenberg aurait été de 165 à 167 pour 100.

Le rendement constaté au Bouchet, lorsque la fabrication avait pris une certaine régularité, était de 165, 25 pour 100.

Sans qu'il soit possible de tirer de ces nombres quelque conclusion pour la théorie de la formation du pyroxyle, nous ne pouvons passer sous silence une circonstance aussi importante que celle du rendement pour ainsi dire identique obtenu sur une grande échelle dans les deux établissements dont il s'agit.

III. — Analyse du pyroxyle.

La composition que nous avons présentée ci-dessus d'après les chimistes allemands, $C^{12}H^{7}O^{7}3AzO^{5}$, peut être considérée comme de la cellulose dans laquelle 3 équivalents d'eau sont remplacés par 3 équivalents d'acide azo-

tique, en sorte que le pyroxyle de M. le général Lenk serait une trinitrocellulose. Aussi est-ce le nom sous lequel ils l'ont désigné.

Ils ont émis d'ailleurs l'opinion que le pyroxyle préparé avec des proportions d'acide moindres, comme au Bouchet, pourrait présenter une composition différente.

L'un de nous avait déterminé en 1847 la composition du pyroxyle et l'avait représentée par la formule

$$C^{24}H^{17}O^{17}5AzO^5.$$

Nous devions rechercher tout d'abord s'il avait opéré sur un produit différent du pyroxyle Lenk, et, dans le cas où le coton du Bouchet serait chimiquement identique avec le coton Lenk, quelle devait en être la véritable formule.

Nous avons apporté à ces recherches les soins les plus minutieux, et nous croyons avoir surmonté toutes les difficultés que présente la combustion du pyroxyle. Disons-le tout de suite : nous avons reconnu l'identité au point de vue chimique des pyroxyles de M. le général Lenk et du Bouchet, et nous nous arrêtons à une formule ne différant que par 1 équivalent d'eau de celle adoptée en 1847.

La formule nouvelle,

$$C^{24}H^{18}O^{18}5AzO^5,$$

se traduit par les chiffres suivants :

Carbone	25,00
Hydrogène	3,13
Oxygène	59,72
Azote	12,15
	100,00

Elle est tellement rapprochée de l'ancienne formule

$$C^{24}H^{17}O^{17}5AzO^5,$$

que l'analyse seule n'aurait pas suffi pour justifier le chan-

gement. C'est sur le rendement que nous nous sommes appuyés pour faire notre choix. En effet, la nouvelle formule suppose un rendement de 177,78 de pyroxyle pour 100 de coton, tandis que l'ancienne correspond à un rendement de 175 seulement. Or nos expériences directes relatées précédemment nous ont conduit au chiffre de 178.

Tous les pyroxyles que nous avons analysés avaient été préalablement lavés dans un mélange d'éther et d'alcool, qui leur enlevait indistinctement quelques millièmes de matières grasses et de parties solubles, puis séchés pendant plusieurs heures dans une étuve, à une température comprise entre 40 et 50 degrés. Tous ont présenté la même composition.

Notre formule

$$C^{24}H^{18}O^{18}5AzO^5$$

doit donner, comme produits gazeux de la décomposition du pyroxyle par l'oxygène, de l'acide carbonique et de l'azote dans le rapport de :

Acide carbonique correspondant à C^{24}..	48 volumes.
Azote correspondant à Az^5...........	10 »

soit pour 100 volumes de gaz total :

Acide carbonique..................	82,8
Azote...........................	17,2

La formule allemande doit donner :

Acide carbonique..................	48 volumes.
Azote...........................	12 »

soit pour 100 volumes de gaz total :

Acide carbonique..................	80
Azote...........................	20

La différence entre les deux rapports d'azote, 17 pour 100 dans le cas de notre formule, 20 pour 100 dans le cas

de la formule allemande, est suffisante pour permettre un choix certain entre les deux formules.

Voici dans quelles conditions nous avons opéré. Le pyroxyle, mélangé avec environ vingt fois son poids d'oxyde de cuivre fin, était placé dans un tube en verre vert, et tassé légèrement de manière à occuper une longueur de 20 centimètres environ. Par-dessus on tassait, sur une longueur égale, de l'oxyde de cuivre gros, et enfin du cuivre réduit bien pur. Les gaz produits de la combustion étaient amenés par un tube recourbé sur une cuve à mercure, où on les recueillait dans des tubes gradués, lorsque l'on avait laissé écouler uu volume de gaz suffisant pour expulser tout l'air du tube. On notait d'abord le volume total du gaz convenablement refroidi, puis on absorbait l'acide carbonique par la potasse et l'on notait le résidu en azote.

Cette combustion exige de grands soins. On est, en effet, entre deux dangers : celui de ne pas réduire complétement par le cuivre les vapeurs nitreuses provenant de la décomposition du pyroxyle, et celui de ne pas transformer complétement en acide carbonique l'oxyde de carbone produit dans la même décomposition. Il faut, pour les éviter, maintenir au rouge pendant toute la durée de l'expérience les deux colonnes d'oxyde gros et de cuivre réduit, et régler la marche de la décomposition de manière que les gaz produits ne traversent ces deux colonnes rouges qu'avec une extrême lenteur.

Dans un grand nombre d'analyses faites sur nos différents échantillons, nous avons trouvé des nombres compris entre 17,2 et 17,5.

Nous avons, en outre, vérifié notre formule en dosant l'azote à l'état de gaz. Le poids de l'azote est de 14,14 pour 100 dans la formule allemande et de 12,15 pour 100 dans la nôtre. L'écart est encore suffisant pour permettre un choix entre les deux formules.

L'analyse a été faite de la manière suivante. Nous pla-

cions au fond d'un tube en verre vert du carbonate de plomb parfaitement pur; puis le mélange d'un poids connu de pyroxyle, avec environ cinquante fois son poids d'oxyde fin de cuivre, de l'oxyde gros à la suite, et enfin du cuivre réduit. On chauffait le carbonate de plomb, de manière à chasser l'air du tube, jusqu'à ce que le gaz dégagé fût entièrement absorbable par la potasse. On opérait alors la combustion du pyroxyle en prenant toutes les précautions que nous avons déjà mentionnées. La combustion finie, on balayait le tube avec de l'acide carbonique. La totalité de l'azote était ainsi obtenue à l'état gazeux après l'absorption par la potasse de tout l'acide carbonique produit.

Dans ces conditions, nous avons toujours trouvé pour l'azote contenu dans 100 de pyroxyle des nombres compris entre 12 et 12,4.

Ces deux déterminations de l'azote sont parfaitement en harmonie avec la formule que nous adoptons.

Le Rapport allemand n'indique point les conditions dans lesquelles a été fait le dosage de l'azote; c'est une lacune regrettable. Nous avons cru devoir nous y arrêter, parce que l'azote, étant de tous les éléments celui qui présente le plus grand écart entre l'une et l'autre formule, est par suite l'élément qui doit le plus sûrement faire reconnaître la véritable.

Dans notre formule, l'hydrogène correspond à 3,13 et dans la formule allemande à 2,36. Nous avons trouvé des nombres compris entre 3,10 et 3,30. Il y a lieu de faire observer ici que les chimistes allemands ont plusieurs fois indiqué 2,8, nombre qui, bien qu'inexact, est plus rapproché de notre formule que de la leur.

Quant au carbone, nous avons trouvé 24,75 et 25 pour 100; mais, comme il ne diffère dans l'une et l'autre formule que d'environ 8 millièmes, il se prête moins que les autres éléments du pyroxyle au contrôle de sa composition. Nous ferons cependant remarquer qu'en ce point encore les

lyses rapportées dans la Note autrichienne donnent des
nbres tout aussi rapprochés de l'une que de l'autre for-
le; il y a même une analyse où le carbone s'accorde
aitement avec la nôtre.

En définitive, d'après nos résultats, les pyroxyles fabri-
és dans les conditions que nous avons fait connaître,
ux de M. le général Lenk, comme ceux du Bouchet, pré-
ent identiquement la même composition correspondant
a formule

$$C^{24}H^{18}O^{18}5AzO^{5}$$

ion à la formule

$$C^{12}H^{7}O^{7}3AzO^{5}.$$

IV. — Action de la chaleur sur les pyroxyles.

M. le général Lenk attribue les mauvais résultats obtenus
France par la Commission de 1846 à ce qu'on ne se
rait pas assez préoccupé du mode de préparation du py-
xyle, et qu'on n'aurait pas opéré sur un produit défini
t suffisamment nitré. Il se place alors dans les conditions
ui semblent le plus favorables à l'azotisation, et croit avoir
btenu ainsi un pyroxyle qui présente une plus grande ré-
istance à la décomposition.

Nous ne discuterons pas la valeur théorique de cette affir-
nation; elle nous semble toutefois peu admissible. Il est,
u contraire, probable qu'un coton-poudre se décomposera
l'autant plus facilement qu'il sera plus éloigné du type
ellulose, et, par conséquent, plus nitré. Quoi qu'il en soit,
M. le général Lenk affirme que le pyroxyle fabriqué par
on procédé fait explosion à la température de 136 degrés
et résiste à toute température inférieure. C'est un point
qu'il importe de discuter et dont nous avons fait l'objet de
nombreuses expériences.

Ces expériences ont d'abord eu lieu avec des matras
l'essai, fermés ou non, que l'on plongeait dans un bain-
marie d'eau bouillante.

Tous les échantillons chauffés ainsi à 100 degrés se sont décomposés en un temps plus ou moins long, et il suffisait de quelques minutes pour constater, dans tous les cas, un dégagement de vapeur nitreuse.

La décomposition s'opère de plusieurs manières différentes que l'on ne peut reproduire à volonté.

Quatre modes divers de décomposition à la température de 100 degrés, ayant pour caractère le dégagement de vapeurs nitreuses, peuvent être signalés :

1° Le pyroxyle détone violemment.

2° Il se décompose sans détonation, en laissant un résidu blanc, pulvérulent, acide, incomplétement soluble dans l'eau et ne contenant plus d'azote, résidu qui forme environ la moitié du poids du pyroxyle.

3° Il laisse un résidu jaune, amorphe, inexplosible, partiellement soluble dans l'eau, et réduisant, comme le glucose, le tartrate de cuivre et de potasse.

4° Il donne un faible résidu, 8 à 10 pour 100 seulement de son poids, d'une matière noire ayant l'apparence du charbon. Dans ce cas, le matras est entièrement tapissé d'une poudre jaune qui se dissout complétement dans les alcalis en donnant un notable dégagement d'ammoniaque. (Cette matière semble être de l'ulmate d'ammoniaque.) Les acides précipitent de cette dissolution un corps jaune sale, soluble à son tour dans les alcalis. Le résidu charbonneux lui-même, sous l'action de la potasse, laisse dégager de l'ammoniaque, bien qu'il soit peu altéré. C'est un fait remarquable que cette production d'ammoniaque, par la seule action de la chaleur, sur une matière formée avec l'acide azotique et la cellulose.

D'autres expériences, faites sur les divers pyroxyles à des températures de 90 degrés, puis de 80 degrés, ont donné identiquement les mêmes résultats ; seulement les phénomènes de décomposition, au lieu d'apparaître après quelques minutes, ne se manifestent qu'après plusieurs heures.

A 60 degrés et même à 55 degrés, le pyroxyle est encore décomposé. Au bout de quelques jours, on voit les matras se remplir d'épaisses vapeurs rutilantes, et l'on obtient le même résidu pulvérulent, non azoté, dont nous avons déjà parlé. Aucune inflammation n'a été observée dans ces dernières expériences.

Toutefois, nous devons signaler un cas de détonation qui s'est produit au moment où l'un de nous mettait une certaine quantité de pyroxyle (1 gramme environ) dans une étuve en cuivre de Gay-Lussac, contenant de l'huile, dont la température était de 47 degrés seulement. Le pyroxyle qui s'est ainsi décomposé provenait d'un échantillon préparé par une imprégnation de quarante-huit heures et lessivé suivant le procédé Lenk. La détonation, qui a été très-vive, s'est manifestée immédiatement après que le pyroxyle a été mis en contact avec le métal.

Ce fait nous en rappelle un autre, cité dans un Rapport autrichien : l'explosion d'un échantillon à la température de 69 degrés. M. le général Lenk attribuait cette explosion à l'acide sulfurique et peut-être à de l'acide azotique restés dans le pyroxyle. Il est certain cependant que notre explosion, observée à une température inférieure, n'a pas été causée par la présence de ces acides.

Nous insistons sur ce cas de détonation du pyroxyle à une température de 47 degrés, parce que cette chaleur peut être atteinte et même dépassée par l'action des rayons solaires.

En effet, à la poudrerie du Bouchet, c'est-à-dire dans un pays d'un climat moyen, on a observé, dans des masses de coton étendues au soleil sur des draps de séchoir, une température de 69 degrés.

Les expériences qui précèdent démontrent d'une manière irrécusable que, contrairement à l'assertion de M. le général Lenk, son pyroxyle ne résiste pas mieux que celui du Bouchet à l'action de la chaleur.

Dans toutes les conditions, le pyroxyle autrichien silicatisé s'est comporté de la même manière que les autres.

En présence de faits de décomposition à des températures voisines de 50 degrés, on peut se demander si le pyroxyle ne se décompose pas même à la température ordinaire. Est-il susceptible, par suite, de détoner spontanément, lorsqu'on le conserve en masses considérables dans les magasins?

Plusieurs chimistes ont cité des exemples de décomposition du pyroxyle à la température ordinaire. En général, ils ont signalé, comme produits de cette décomposition, des vapeurs nitreuses, des corps très-oxydés comme l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide acétique, et, comme résidu, des substances gommeuses ou sucrées. On a cherché à expliquer ces exemples d'altération du pyroxyle à la température ordinaire par les lavages imparfaits ayant laissé des acides dans le pyroxyle.

Remarquons tout d'abord que les lavages sont faciles sur de petites quantités de matières. Ensuite, comme on sait, depuis l'origine, que l'acide sulfurique exerce une action destructive sur le pyroxyle, il est évident que l'on a dû toujours se préoccuper d'en éloigner les moindres traces, et, par conséquent, les lavages ont dû se faire avec le plus grand soin.

Sans entrer dans le détail des cas connus de décomposition du pyroxyle à la température des lieux où il était conservé, nous nous bornerons à parler de décompositions que nous avons observées sur des échantillons de la fabrication de 1847, qui avaient été lavés avec un soin tout particulier, soit à l'eau pure, soit à l'eau alcaline.

Sur vingt-huit échantillons placés dans de petits flacons bouchés à l'émeri, sous un poids de quelques grammes, seize ont subi des altérations diverses.

Nous avons pris au hasard l'un des échantillons altérés pour en faire l'examen. Cet échantillon était, à l'origine,

formé de 6 grammes de pyroxyle qui avaient été lavés à l'eau de potasse et abandonnés, depuis le 17 mars 1850 (quatorze années), dans un flacon à l'émeri imparfaitement bouché. Il avait laissé un résidu représentant 79 pour 100, de couleur jaune foncée, d'une acidité notable, mais *sans acide sulfurique*. Ce résidu se dissolvait *complétement* dans l'eau et réduisait, comme le glucose, le tartrate de cuivre potassique. Sa dissolution bouillante répandait une odeur franche de vinaigre, et, chose remarquable, elle dégageait de l'ammoniaque sous l'action de la potasse.

Il y a donc, dans les circonstances atmosphériques ordinaires, des exemples incontestables d'altération spontanée du pyroxyle, et, qui plus est, d'un pyroxyle lavé à l'eau alcaline.

Or, nous avons vu qu'à chaud le pyroxyle se décompose de quatre manières différentes; que dans certains cas il détone, et que dans d'autres, en apparence identiques, il se détruit sans s'enflammer. Pourquoi n'en serait-il pas de même pour le pyroxyle maintenu à des températures basses? Pourquoi, aux cas de décomposition simple à la température ordinaire, n'y aurait-il pas lieu de joindre des cas de détonation? L'analogie est trop évidente pour qu'on soit obligé de recourir à la supposition de mauvais lavages pour expliquer les inflammations de pyroxyle.

Nous admettons qu'un pyroxyle mal lavé soit plus exposé à se décomposer qu'un pyroxyle bien préparé. Mais, en présence de la facilité avec laquelle tous les échantillons de pyroxyle, quelle qu'en soit la provenance, se décomposent à la température de 60 degrés, et surtout en remarquant que plus de la moitié des échantillons conservés par l'un de nous, dans des conditions exceptionnellement favorables, se sont décomposés, on est en droit de conclure que l'emmagasinement de grandes quantités de pyroxyle présente des chances terribles d'explosion.

Est-il permis d'ailleurs de conclure, avec M. le général

Lenk, que les explosions sont impossibles ou du moins très-improbables, parce qu'il aurait conservé, pendant une dizaine d'années, sans altération, de grandes quantités de pyroxyle? Il faudrait pour cela ne tenir aucun compte de l'explosion survenue en Autriche, dans le magasin n° 9, près Simmering, explosion qui, comme nous l'avons déjà dit, ne peut s'expliquer que par une inflammation spontanée du pyroxyle.

Le pyroxyle le mieux lavé, celui de M. le général Lenk, par exemple, devient acide par une longue exposition au soleil. Un pyroxyle primitivement alcalin, exposé ainsi à l'action de la lumière pendant quelques semaines dans un flacon de verre, c'est-à-dire en contact avec des parois à tendances alcalines, donne des réactions acides.

Dans l'obscurité même, ce passage à l'acide se produit infailliblement à la longue, et nous avons vu des échantillons de pyroxyle qui, après avoir été passés dans des bains alcalins, puis conservés dans des boîtes fermées pendant plusieurs années, finissaient par corroder le papier qui les enveloppait.

Il y a donc, dans le pyroxyle soumis à l'action de l'air et de la lumière, même obscure, un commencement d'altération. Cette altération, très-faible en commençant, peut quelquefois traverser des années sans grandir ni présenter d'inconvénients; mais tout d'un coup, et sans qu'on puisse encore en préciser la cause, elle peut se développer et donner une élévation de température qui occasionne une détonation. Quand on voit le pyroxyle s'altérer et devenir entièrement soluble par une longue exposition à la lumière diffuse, on ne peut s'empêcher d'admettre la possibilité d'une décomposition accompagnée d'une détonation, car la détonation, quand il s'agit d'une matière aussi instable, doit toujours être proche de la décomposition.

On a voulu attribuer aussi les cas de détonation spontanée survenus notamment en France, à ce que le coton

n'avait pas subi une imprégnation assez longue ni assez énergique de la part des acides sulfurique et azotique.

Nous ne pouvons adopter cette opinion, après avoir constaté des effets semblables dans l'action des températures de 100, 80, 60 et 55 degrés sur les pyroxyles du Bouchet imprégnés une heure et sur ceux de M. le général Lenk imprégnés quarante-huit heures. Nous inclinons, au contraire, à penser que les pyroxyles préparés avec de grandes quantités d'acides très-concentrés et en prolongeant les durées d'immersion sont plus sujets à s'enflammer spontanément.

V. — Comparaison des pyroxyles Lenk et de ceux du Bouchet relativement aux propriétés balistiques et brisantes.

Il nous reste à faire connaître les résultats des épreuves exécutées au fusil-pendule pour comparer sous le rapport balistique ces deux catégories de pyroxyles.

Vingt-cinq coups ont été tirés avec les pyroxyles Lenk, quinze avec les pyroxyles du Bouchet, à la charge de 3 grammes, avec des balles rondes du poids de 25gr,50.

En prenant pour chaque catégorie la moyenne des vitesses de balles, puis le coup le plus fort et le plus faible, nous avons trouvé :

	Pyroxyles	
	Lenk.	du Bouchet.
	m	m
Vitesse moyenne.............	385,36	394,32
Coup le plus fort.............	441,53	445,94
Coup le plus faible...........	357,63	357,63

On peut, dans le tir d'un même échantillon de pyroxyle, rencontrer des différences plus grandes que celles que présentent les chiffres ci-dessus. Par exemple, le pyroxyle apporté d'Autriche par M. le général Lenk a été tiré deux

fois :

Le 17 février, il a donné............. $374^m,40$
et le 8 mars......................... $408^m,40$

Nous croyons donc pouvoir conclure des résultats précédents que les pyroxyles Lenk et du Bouchet jouissent de la même force balistique.

Pour ces épreuves, la charge du pyroxyle occupait dans le fusil une hauteur de 5 centimètres. On se proposait de les refaire en bourrant plus fort et en réduisant cette hauteur à 3 centimètres. Mais, au premier coup avec ce mode de chargement et avec 3 grammes de pyroxyle fait à Paris au dosage de M. le général Lenk, le canon a été brisé.

Ce fait est analogue à ce qui a été observé à diverses reprises dans le tir du pyroxyle du Bouchet. Nous y trouvons une preuve de la ressemblance du pyroxyle autrichien et du pyroxyle français sous le rapport de la propriété brisante.

Nous ne rappellerons pas ici toutes les tentatives de la Commission de 1846 pour remédier à cet inconvénient de la trop rapide combustion du pyroxyle, mais nous devons parler de celles qui ont été faites dans le même but par M. le général Lenk.

Il s'est d'abord servi de cartouches comprimées qui n'ont point réussi ; dans une des Notes qu'il nous a communiquées, nous lisons qu'une pièce en bronze chargée avec ces cartouches a été mise hors de service à partir du second coup.

Les cartouches qui paraissent atténuer le plus l'effet brisant du pyroxyle sur les parois des armes sont celles qu'il forme de cylindres en papier recouverts de pyroxyle filé, et qu'il nomme *cartouches allongées*.

D'après la même Note, au moyen de ces dernières cartouches, une pièce de douze aurait tiré, sans altération de l'âme, mille coups à la charge d'environ 481 grammes de

pyroxyle, donnant au projectile une vitesse de 427 mètres.

Mais cette vitesse, à laquelle se sont arrêtées les expériences en question, est inférieure à celle que l'on obtient en France dans les pièces de douze avec la charge de 2 kilogrammes de poudre ordinaire et qui est d'environ 480 mètres. C'est cette dernière vitesse que la Commission de 1846 voulait atteindre. quand elle employait 667 grammes de pyroxyle. Or, il n'est point démontré que les cartouches du système Lenk fussent inoffensives pour les bouches à feu, si l'on augmentait la quantité de pyroxyle pour obtenir la même vitesse qu'en France.

Au reste, l'auteur de l'un des Rapports autrichiens reconnaît que le but n'est pas encore atteint et que les moyens mécaniques employés pour empêcher le pyroxyle de développer ses effets brisants neutralisent une partie de sa force propulsive. Il arrive à conclure que le problème ne sera résolu que lorsqu'on fabriquera des canons avec lesquels on pourra négliger la force brisante. Ce serait aussi notre avis; mais est-il possible d'entrer dans cette voie, lorsqu'on est arrêté par l'objection des explosions spontanées, qui, pour nous, domine encore la question?

VI. — Résumé.

Malgré les différences qui existent entre le procédé de M. le général Lenk et celui qu'on suivait, il y a dix-sept ans, à la poudrerie du Bouchet, on obtient par les deux méthodes le même pyroxyle, sauf 2 pour 100 d'un silicate qui existe dans le pyroxyle donné comme type de la fabrication d'Hirtenberg.

Ce silicate n'a point été trouvé dans le pyroxyle provenant d'une fabrique anglaise, montée cependant à l'instar de la fabrication autrichienne. Dans aucune de nos expériences il n'a exercé l'influence appréciable pour nous sur les propriétés du pyroxyle; son addition nous paraît donc inutile.

Abstraction faite de ce corps inerte, tous les pyroxyles que nous avons analysés, autrichiens, anglais et français, ont présenté la même composition centésimale.

Des chimistes allemands ayant adopté pour le pyroxyle de M. le général Lenk une formule qui ne s'accorde pas avec nos analyses, nous les avons répétées un grand nombre de fois et contrôlées de manière à ne conserver aucun doute sur la nouvelle formule que nous opposons à celle de nos savants contradicteurs.

Un autre passage de leur Rapport fixe à 136 degrés la plus basse température à laquelle a lieu l'explosion du pyroxyle d'Hirtenberg. C'est un point sur lequel nos expériences nous obligent encore à être en désaccord avec eux. En effet, ce pyroxyle a produit, comme celui du Bouchet, plusieurs explosions à la température de 100 degrés. Une fois même, du pyroxyle fabriqué à Paris, suivant le procédé Lenk, et parfaitement lavé, a fait explosion à 47 degrés seulement.

En prolongeant suffisamment l'action de la température à 80, à 60, à 55 degrés, nous avons constaté des décompositions du même genre dans le pyroxyle autrichien et dans le pyroxyle français.

D'après cela, nous sommes convaincus qu'avec le temps le premier doit éprouver les mêmes décompositions que le second.

Sur vingt-huit échantillons de la fabrication du Bouchet que nous avons examinés au bout de dix-sept ans, seize s'étaient décomposés à la température ordinaire. Ce phénomène explique pour nous les inflammations spontanées, en raison de l'élévation de température qu'il doit développer sur de grandes masses.

Nous avons constaté la même force balistique dans les deux catégories de pyroxyles.

La propriété brisante qui a fait rejeter le pyroxyle par l'artillerie française paraît appartenir avec le même degré d'énergie au pyroxyle autrichien.

Cette propriété peut toutefois être atténuée par l'emploi ·s cartouches spéciales formées de cylindres en papier ·ouverts de pyroxyle filé; mais dans les expériences exé- ·tées à ce sujet en Autriche, avec des pièces de douze, on t resté au-dessous de la vitesse initiale que l'on voulait ·tenir en France.

Au reste, l'opinion contraire à l'emploi du pyroxyle ·ns les canons prévaut maintenant en Autriche, car on renonce au matériel spécial d'artillerie qui avait été créé ·ur cet emploi.

DÉCOMPOSITION DE L'IODURE D'ÉTHYLÈNE PAR L'EAU;

PAR M. BERTHELOT.

J'ai fait connaître, il y a quelques années, divers pro- ·dés pour opérer la réduction des corps oxygénés par intermédiaire des composés iodurés. L'un des procédés, ·ndé sur l'emploi de l'iodure de phosphore, c'est-à-dire e l'acide iodhydrique naissant (1855), permet de dés- xyder un alcool triatomique, la glycérine, de façon à obte- ·ir l'éther iodhydrique d'un alcool moins oxygéné. On sait ·ue cette réaction a été généralisée depuis, et appliquée ·oit à la réduction de divers autres alcools polyatomi- ·ues, soit à celle des acides à fonction mixte, tels que l'a- ·ide lactique, qui participent des alcools par certaines pro- priétés. L'autre procédé, fondé sur la réaction simultanée d'un bromure organique, de l'eau et de l'iodure de potassium (1857), conduit en général à fixer de l'hydrogène sur les carbures incomplets. Dès l'origine, j'avais expliqué ce der- nier résultat par la formation préalable de l'iodure d'é- thylène (ou d'un iodure analogue) et par sa réaction sur l'eau. Depuis, j'ai vérifié cette hypothèse à l'aide d'expé- riences directes, encore inédites. Voici ces expériences.

On introduit dans un tube l'eau et l'iodure d'éthylène, on fait le vide dans le tube et on le scelle à la lampe. La proportion d'iodure d'éthylène doit être telle, que la pression des gaz qui vont se produire ne dépasse pas 4 ou 5 atmosphères, à la température ordinaire. On chauffe le tube à 275 degrés, pendant une quinzaine d'heures. Au bout de ce temps, on ouvre le tube sous le mercure et on recueille le gaz.

Ce gaz, traité par la potasse, diminue de 18 centièmes, par suite de l'absorption de l'acide carbonique. Le résidu ne diminue pas sensiblement de volume par l'action du brome. Soumis à l'analyse eudiométrique, il fournit exactement 2 fois son volume d'acide carbonique, en absorbant 3 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'oxygène. Il est d'ailleurs fort soluble dans l'alcool, et le résidu d'une absorption incomplète est aussi soluble dans ce menstrue que les premières parties.

D'après ces faits, le gaz possède la composition suivante :

Acide carbonique.......	18,00
Hydrure d'éthylène.....	82,00

Le tube qui a fourni ce gaz renferme (avant le contact du mercure) un liquide brunâtre et une matière solide en suspension. Je n'y ai trouvé autre chose que de l'eau, de l'iode et de l'acide carbonique.

La réaction qui s'est produite ici, pour être bien comprise, doit être regardée comme la résultante de plusieurs réactions développées simultanément.

La réaction principale dérive de l'action de l'hydrogène naissant sur l'iodure d'éthylène :

(1) $$C^4H^4I^2 + H^2 = C^4H^6 + I^2.$$

L'hydrogène naissant provient de la décomposition de l'eau par le carbone de l'iodure d'éthylène,

(2) $$C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6H^2 + 2C^2O^4 + I^2.$$

Les formules précédentes, réunies en une seule, repré-

entent le phénomène réel produit dans l'intérieur du tube.

our obtenir cette formule résultante, il suffit de remarquer que la réaction (2) exprime la formation de 12 équivalents d'hydrogène, formés aux dépens de 1 équivalent éthylène, et capables de se fixer sur 6 autres équivalents éthylène. Il faut donc mettre en évidence 7 équivalents éthylène :

$$7C^4H^4I^2 + 4H^2O^2 = 6C^4H^6 + 2C^2O^4 + 7I^2.$$

Cette équation indique la formation de l'iode, celle de acide carbonique et celle de l'hydrure d'éthylène. Elle montre que le rapport des deux gaz doit être en volumes elui de 75 : 25. Nous avons trouvé 82 : 18; mais il faurait tenir compte des gaz restés dissous dans l'eau, et qui établiraient le rapport normal.

Je n'insiste pas sur les applications de cette méthode; en ai développé ailleurs la généralité. Je me bornerai à renvoyer, soit à mes anciennes publications, soit à un nouvel ouvrage que je viens de publier (*) sous le titre de *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en Chimie organique* (6e et 7e Leçons.)

ÉTUDES SUR LA COMPOSITION DES EAUX. (3e MÉMOIRE.)

RECHERCHE DES MATIÈRES ORGANIQUES CONTENUES DANS LES EAUX;

PAR M. EUGÈNE PELIGOT.

Ayant eu occasion, dans une des leçons faites au Conservatoire des Arts et Métiers, de soumettre à un examen

(*) Un volume in-8°, chez Gauthier-Villars, libraire, successeur de Mallet-Bachelier ; 1864.

Paris, je f
que fourni
d'Orfila, quand c
d'ar
des reche

la présenc
par l'acide az
Orfila donner
cependant d
légè
qu'elle
le mêm
considérable. Se
d'ar

de terre, il
très-en-
Il contient,
organique

fournit
le précipité
Soumis à
empyreu-
et des

de la
le sulfate de pro-
le perchlorure
y font naître
plus ou moins rapi-
le chlorure ferrique, le
sous forme de
l'eau n'est dé-

barrassée du précipité verdâtre qui s'y développe qu'après douze à quinze heures de repos.

Ces précipités sont des mélanges de carbonates, de divers autres sels minéraux et d'oxydes en combinaison avec une ou plusieurs matières organiques que ces eaux tiennent en dissolution. Le carbonate de chaux, qu'elles ont dissous à la faveur de l'acide carbonique qu'elles contiennent, agit à la manière d'un carbonate alcalin. Aussi, la nature du précipité varie avec les quantités respectives des sels mis en présence. Avec le sulfate de cuivre, par exemple, on a du sous-sulfate précipité si le carbonate de chaux dissous dans l'eau n'est pas resté en excès par rapport au réactif employé. Dans le cas contraire, le dépôt est formé principalement de carbonate basique de cuivre. Avec les sels de fer, le précipité ocreux est formé essentiellement d'hydrate ferrique et d'oxyde de fer unis à la matière organique. Le perchlorure de fer exerce sur plusieurs des matières organiques contenues dans les eaux un effet des plus prompts et des plus remarquables. C'est un désinfectant très-énergique, très-efficace, qui enlève instantanément aux eaux marécageuses comme aux eaux putrides leur odeur caractéristique.

Il est essentiel d'ajouter aux eaux soumises à ces épreuves le sel métallique en proportion exactement convenable pour agir sur le carbonate calcaire; quand le réactif est employé en trop grande proportion, l'action est nulle, l'eau reste parfaitement limpide. Aussi convient-il de déterminer préalablement la composition de cette eau par un simple essai hydrotimétrique.

Mes expériences sur les eaux de la Seine et de l'Ourcq ou sur le mélange de ces eaux que la ville distribue à ses abonnés, ont été faites depuis le mois de février 1863 jusqu'au mois de mars de cette année. Leur titre hydrotimétrique a varié entre 20 et 30 degrés; elles contenaient par conséquent par litre environ $0^{gr},2$ à $0^{gr},3$ de substances minérales. Le carbonate de chaux forme, comme on sait,

la plus grande partie, les trois quarts à peu près, du résidu qu'elles laissent à l'évaporation.

Je parlerai d'abord des expériences que j'ai faites avec le perchlorure de fer.

Pour obtenir en quantité considérable le dépôt ocreux qu'il fournit avec les eaux de diverses provenances, j'ai fait usage d'un grand flacon jaugé en verre, d'une capacité de 25 litres environ, ayant à quelques centimètres de son fond une tubulure en verre munie d'un robinet. Le flacon étant plein de l'eau qu'il s'agit d'étudier, on y ajoute une quantité convenable d'une dissolution titrée de sesquichlorure de fer sublimé, faite, par exemple, en faisant dissoudre 20 grammes de ce corps dans une quantité d'eau suffisante pour donner 1 litre ou $\frac{1}{2}$ litre de dissolution. Au bout de quelques minutes, des flocons ocreux apparaissent au sein de l'eau qui devient d'abord trouble; ces flocons se précipitent rapidement au fond du vase. On ouvre le robinet qui laisse écouler l'eau limpide qui surnage. Quand le flacon ne renferme plus que l'eau qui accompagne le magma ocreux qui se trouve au-dessous de la tubulure, on le remplit d'eau une seconde fois et on ajoute la quantité voulue de perchlorure de fer. En répétant quatre fois cette opération, on recueille rapidement dans la partie inférieure du vase le dépôt fourni par une centaine de litres d'eau.

La quantité de réactif à employer doit être sensiblement égale à celle des matières minérales que l'eau renferme. Avec une moindre proportion, le précipité ferrugineux renferme du carbonate de chaux qu'on peut, d'ailleurs, en séparer à l'aide de l'acide chlorhydrique très-étendu, après avoir desséché et réduit en poudre ce précipité. On constate, à l'aide du prussiate de potasse, que l'eau limpide qui surnage le dépôt renferme un léger excès de fer en dissolution.

Si le perchlorure de fer a été faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique, le précipité ferrugineux, recueilli sur

un filtre lavé et séché, ne contient pas de sel calcaire.

Dans le but d'obtenir un dépôt plus chargé de matière organique, on peut ajouter au magma ocreux qui reste au fond du vase une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour le dissoudre complétement : l'hydrate de sesquioxyde de fer se dissout de préférence au composé qu'il donne avec la matière organique. On forme ainsi de nouveau la dissolution ferrugineuse qui agit sur l'eau dont on remplit ensuite le flacon. En répétant cette opération un grand nombre de fois, je suis arrivé à avoir des dépôts ocreux renfermant jusqu'à 1,5 pour 100 d'azote, ce qui représente environ 40 pour 100 de matière organique.

Le poids du dépôt ocreux sec, obtenu directement, a varié entre 0gr,094 et 0gr,131 par litre d'eau.

L'analyse en a été faite par les procédés ordinaires; l'oxyde de fer a été dosé par calcination; le carbone et l'hydrogène par l'oxyde de cuivre; l'azote par la chaux sodée et l'acide sulfurique très-dilué.

L'une des analyses exécutées sur cette matière a fourni les résultats qui suivent :

0gr,500 dépôt ocreux exempt de sel calcaire desséché à 120 degrés.

0gr,419 oxyde ferrique par calcination.

Soit 83,8 Fe^2O^3 pour 100 de matière.

2 grammes du même dépôt ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre :

0gr,253 eau et 0gr,216 acide carbonique.

2 grammes de même matière brûlée avec la chaux sodée, pour le dosage de l'azote :

10 centimètres cubes acide sulfurique titré,		avant...	24,5
10	»	» après...	22,5
			2,0

(10 centimètres cubes de cet acide titré équivalent à 0gr,0875 d'azote.)

La plus grande partie du fer se trouvant dans cette matière à l'état d'hydrate Fe^2O^3, 3HO, il n'est pas possible de déterminer à l'aide des seules données qui précèdent la composition de la matière organique engagée dans ce mélange. Il n'existe, en effet, aucun moyen qui permette de distinguer l'eau qui préexiste dans l'hydrate ferrique d'avec celle qui résulte de la combustion de cette matière organique par l'oxyde de cuivre.

Néanmoins, si on admet, ce qui est très-probable, que cette matière est la même que celle dont il sera question plus loin et que j'ai analysée en combinaison avec l'oxyde de plomb, on peut déterminer approximativement la composition de ce mélange. Le rapport entre le carbone et l'hydrogène du composé plombeux permet en effet de fixer par le calcul la quantité d'hydrogène renfermée dans la matière organique unie à l'oxyde de fer. En déduisant, par conséquent, sous forme d'eau, ce poids de la quantité totale d'eau fournie par la combustion avec l'oxyde de cuivre, la différence donne l'eau qui appartient à l'hydrate ferrique, et, par suite, la proportion de ce corps. L'oxyde de fer qui reste en excès représente celui qui se trouve en combinaison avec la matière organique. Les autres données sont fournies directement par l'analyse.

C'est en suivant cette marche que je me crois autorisé à représenter par les nombres suivants la composition de ce dépôt ferrugineux :

Hydrate ferrique	77,5
Matière organique azotée...............	4,8
Oxyde de fer combiné avec cette matière...	17,7
	100,0

Ces nombres ne représentent qu'une approximation; mais celle-ci est suffisante, puisqu'il ne s'agit ici que de mélanges qui, selon la nature des eaux et les conditions de

l'expérience, présentent eux-mêmes des proportions variables dans leurs éléments.

La matière organique, dont je donnerai ci-après la composition élémentaire, appartient à la classe de ces matières nombreuses, encore mal définies, qu'on a désignées sous le nom de *produits humiques*. C'est, par conséquent, une matière de couleur brune. Aussi, quand on traite par la potasse caustique le dépôt ocreux qui en renferme environ 5 pour 100, on obtient une dissolution brune, exempte de fer, dans laquelle le produit organique se trouve en combinaison avec l'alcali. Ce produit, à l'état isolé, contient de 3 à 3,5 pour 100 d'azote.

Ainsi, l'eau de la Seine et l'eau du canal de l'Ourcq, prises dans l'intérieur de Paris, contiennent en dissolution une matière organique brune. Cette substance s'y trouve en si faible poids, qu'elle n'affecte pas leur couleur; un litre d'eau ne contient que quelques milligrammes de cette matière colorante.

Cette matière n'est certainement pas la seule substance d'origine organique contenue dans ces eaux; il est fort probable qu'elles en renferment d'autres qui ont été entrevues par la plupart des chimistes qui se sont occupés de l'analyse des eaux douces, et qu'on arrivera plus tard à en séparer par d'autres procédés.

Si faible qu'en soit la quantité, la présence d'une matière brune et azotée dans des eaux publiques, qu'on considère généralement comme étant de bonne qualité, me semble présenter un intérêt réel. Pour l'eau comme pour l'air atmosphérique, il n'est point de petits faits. Loin de dédaigner les corps qui s'y rencontrent en très-faible proportion, c'est surtout à leur recherche et à leur étude qu'il faut s'attacher désormais.

La matière organique brune que ces eaux contiennent paraît y être, en partie du moins, en combinaison avec l'oxyde de fer qu'elles renferment en très-petite quantité.

Son affinité pour cet oxyde est très-grande, et par suite sa séparation de ces dépôts ocreux très-difficile.

Quand on dissout, en effet, le précipité ocreux dans un acide et qu'on essaye de précipiter l'hydrate de fer par un alcali, on a une séparation très-incomplète à froid, car le précipité ocreux qui se forme entraîne la plus grande partie de la matière organique. Si on opère à chaud, on risque de décomposer celle-ci et d'en séparer une partie de l'azote à l'état d'ammoniaque. Avec le sulfhydrate d'ammoniaque, les résultats ne sont pas plus satisfaisants; la matière organique se retrouve encore dans le dépôt noir qui prend naissance.

Cette affinité pour l'oxyde de fer est tellement grande, qu'alors même qu'on cherche à précipiter cette matière par un sel d'un autre métal, tel que l'azotate de plomb, le sulfate de cuivre, etc., le dépôt qui se forme est encore ferrugineux. Je suis porté à croire, en effet, que dans les eaux de la Seine et de l'Ourcq la très-petite quantité de fer qui s'y trouve est associée à cette matière organique. L'expérience suivante tend à le prouver. On verse dans ces eaux la quantité de soude caustique pure ou de chaux éteinte strictement nécessaire pour saturer l'acide carbonique qui tient en dissolution le carbonate de chaux. Celui-ci se précipite et entraîne avec lui la matière organique et l'oxyde de fer. Ce précipité, après avoir été traité par l'acide chlorhydrique non en excès, de manière à concentrer le fer et la matière organique dans le calcaire non dissous, contient 10 à 20 pour 100 d'oxyde de fer, combiné à une matière organique donnant par la calcination des vapeurs ammoniacales et une odeur empyreumatique très-sensible.

Une liqueur alcaline, ajoutée à l'eau de la Seine en proportion convenable, permet par conséquent d'en séparer la partie la plus considérable des matières qui s'y trouvent dissoutes. On sait, en effet, que le carbonate de chaux dissous à la faveur de l'acide carbonique représente les trois

quarts environ du poids du résidu laissé par l'évaporation de cette eau. L'expérience suivante montre combien ce moyen de purification est efficace. On a ajouté à 75 litres d'eau la quantité de soude caustique convenable pour saturer l'acide carbonique. Le dépôt calcaire, qui s'est formé du jour au lendemain, pesait $13^{gr},225$; il représente par conséquent $0^{gr},176$ par litre d'eau. Aussi, tandis que l'eau sur laquelle cette expérience a été faite marquait 20 degrés hydrotimétriques avant l'addition de la soude, elle ne marquait plus que 3 degrés après la séparation du précipité calcaire. Celui-ci contenait environ 2 pour 100 d'oxyde de fer.

En ajoutant à l'eau ainsi purifiée du perchlorure de fer un peu acide, le dépôt ferrugineux qu'on obtient donne par la calcination des vapeurs acides d'acide chlorhydrique; il fournit des vapeurs à peine alcalines quand on le chauffe en présence de la potasse; ainsi presque toute la matière organique se trouve dans le précipité calcaire fourni par l'addition de la soude. J'ai constaté qu'on retrouve cette même matière unie à l'oxyde de fer dans les dépôts qui se font soit dans les chaudières à vapeur, soit dans les vases qui servent à échauffer ces eaux.

La substitution de l'azotate de plomb au sesquichlorure de fer permet de précipiter la matière organique contenue dans les eaux dans un état qui rend son examen plus facile. C'est au moyen du composé que cette matière forme avec l'oxyde de plomb que sa composition élémentaire a été déterminée.

Le dépôt plombeux que fournissent les eaux de la Seine, quand on y ajoute une petite quantité d'une dissolution de plomb, est de nature complexe. En versant dans ces eaux $0^{gr},2$ à $0^{gr},4$ d'azotate de plomb par litre d'eau, le poids du précipité blanc-jaunâtre qu'on recueille varie entre $0^{gr},4$ et $0^{gr},5$. Il est facile de se procurer une assez grande quantité de ce dépôt en opérant comme il a été indiqué ci-dessus

pour le précipité ferrugineux, ou en se servant d'une dizaine de flacons ordinaires, de 10 à 12 litres de capacité, dans lesquels on laisse le précipité plombeux s'accumuler. Quand l'eau qui surnage est limpide, on la décante avec un siphon, on remplit le flacon d'une nouvelle quantité d'eau, et on y ajoute la quantité voulue d'une dissolution titrée d'azotate de plomb.

Ce dépôt est de nature complexe. Indépendamment du carbonate de plomb qu'il renferme en grande quantité, il contient du sulfate et du sous-azotate de plomb et la matière organique combinée avec l'oxyde de plomb. Tel qu'il se produit directement, il noircit par la calcination en donnant des vapeurs ammoniacales très-sensibles, bien qu'il ne contienne guère qu'un dix-millième d'azote.

En déterminant chacun des éléments constituants de ce mélange, on trouve qu'il se compose de :

Carbonate de plomb....................	79,6
Sulfate de plomb....................	13,2
Sous-azotate de plomb................ .	0,6
Matière organique azotée................	2,1
Oxyde de plomb combiné avec cette matière.	4,5
	100,0

L'analyse de ce mélange a été faite en en traitant un certain poids par l'eau bouillante, qui dissout le sous-azotate.

Le résidu est traité par l'acide azotique en excès; on pèse le sulfate de plomb qui reste indissous.

Dans la dissolution, on précipite le plomb à l'état de sulfate; on dose ainsi par conséquent l'oxyde qui se trouvait à l'état de carbonate et à l'état de combinaison avec la matière organique.

Enfin, on dose l'acide carbonique du carbonate au moyen d'un des appareils qui sont employés pour l'analyse des carbonates. Par le poids de cet acide, qu'on détermine ainsi par perte, on a celui du carbonate de plomb, et par consé-

quant celui de l'oxyde de plomb, qui est combiné avec la matière organique. Comme celle-ci ne s'obtient que par différence, sa détermination ne peut être considérée que comme approximative.

Mais il est facile, sinon d'isoler complétement la matière organique, au moins de la séparer de la plus grande partie des corps qui l'accompagnent.

On traite le dépôt plombeux par l'acide azotique très-étendu et en léger excès : tout se dissout, à l'exception du sulfate de plomb. En ajoutant à la liqueur une quantité convenable de lait de chaux, il se fait un abondant précipité formé de sous-azotate de plomb, qu'on sépare par l'eau bouillante, et de la matière organique unie à l'oxyde de plomb. C'est un précipité jaunâtre qu'on traite par l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur qui traverse le filtre soit exempte de plomb.

Ce précipité est séché sur la chaux vive, puis à 110 degrés. Il renferme 65,7 d'oxyde de plomb et 34,3 de matière organique. Celle-ci présente la composition suivante :

Carbone	53,1
Hydrogène	2,7
Azote	2,4
Oxygène	41,8
	100,0

Un autre échantillon, préparé par un procédé différent, a donné 3,0 d'azote pour 100 de matière organique.

Ces nombres suffisent pour établir, non pas la formule de cette substance, car je suis loin d'admettre qu'elle constitue une espèce chimique, mais pour montrer de quelle classe de corps il convient de la rapprocher. Ses propriétés et son origine lui assignent une parenté très-prochaine avec les acides crénique et apocrénique que Berzélius a découverts dans les eaux minérales, notamment dans l'eau de Porla. Cette eau, bien que provenant d'une source très-

abondante, contient cependant ces corps en si grande quantité, qu'elle en est jaune. Au contact de l'air, ajoute le célèbre chimiste suédois, elle laisse déposer une ocre brune qui contient du crénate basique de peroxyde de fer et de l'apocrénate. Berzelius fait bouillir le dépôt ocreux avec une dissolution de potasse; le liquide brun qu'il obtient est saturé par l'acide acétique, et on y ajoute de l'acétate de cuivre. On sépare ainsi l'apocrénate de cuivre. Quant au crénate, on l'isole à l'aide du même réactif, après avoir saturé la liqueur par un léger excès de carbonate d'ammoniaque.

Dans mes expériences, je n'ai pas osé suivre la méthode de Berzélius; j'ai évité soigneusement l'emploi d'un acide végétal et de l'ammoniaque pour isoler une substance organique peu abondante et pauvre en azote.

D'après Berzélius, ces deux acides sont le produit de la décomposition des substances végétales. Dans son Rapport annuel sur les progrès de la Chimie présenté en 1844 à l'Académie des Sciences de Stockholm, il les rapproche des éléments organiques provenant de la terre arable, à l'occasion des travaux de M. Hermann et de M. Mulder sur les matières du terreau. Il donne l'analyse de l'apocrénate de cuivre faite par M. Mulder. En ce qui concerne la matière organique, les nombres obtenus par ce chimiste sont les suivants :

Carbone....................	51,8
Hydrogène.................	3,7
Azote......................	3,3
Oxygène..................	41,2
	100,0

L'acide apocrénique avait été extrait par M. Mulder de trois échantillons de terres cultivées pris en Hollande.

Ces nombres, qui s'écartent assez peu de ceux que j'ai obtenus, suffisent pour établir l'analogie, l'identité même

probablement, qui existe entre ce produit et celui que j'ai séparé des eaux. Le composé de matière organique colorée, d'alumine et de peroxyde de fer que M. Chevreul a signalé en 1824 dans le sol de la caverne de Kuyloch plusieurs des nombreuses substances qu'il a extraites du suint, enfin les produits bruns que M. Paul Thenard a séparés du jus du fumier et des terres arables appartiennent à la même famille.

Ces diverses substances ont pour origine commune la décomposition de certaines matières organiques qui, avant de subir cette combustion définitive qui les rend à la circulation sous forme d'eau, d'acide carbonique, d'ammoniaque ou d'acide azotique, se métamorphosent en des produits bruns, très-aptes à se combiner à certains oxydes, jouissant encore d'une assez grande stabilité relative. Ces produits, entraînés par les eaux pluviales avec les éléments minéraux qu'elles empruntent au sol, se retrouvent à l'état de dissolution, soit dans quelques eaux minérales, soit même dans les eaux des rivières. C'est à cette cause qu'il faut sans doute attribuer la couleur jaune des eaux des terrains tourbeux et de celles des landes de Bordeaux.

Il était intéressant de rechercher dans d'autres eaux publiques, réputées pour leurs bonnes qualités, la matière organique qui se trouve dans les eaux de la Seine et de l'Ourcq. Me trouvant au Havre au mois de septembre dernier, je soumis à quelques expériences les eaux que l'administration de cette ville distribue à ses habitants, eaux dont j'avais pu apprécier l'excellente nature.

Celles que j'ai examinées provenaient des terrains crayeux de l'embouchure de la Seine, des sources de la rivière de Gournay et de Saint-Laurent. Elles sont fraîches, limpides, d'un goût excellent. L'administration havraise les distribue avec une libéralité dont elle n'a pas trouvé ailleurs la tradition; car des fontaines très-nombreuses, coulant à plein robinet, les déversent jour et nuit dans les rues de la ville.

Le dépôt ocreux fourni par 10 litres de cette eau et le sesquichlorure de fer donne par la calcination des vapeurs acides; il renferme en effet du sous-sulfate de fer. Chauffé avec la potasse, il ne fournit pas de vapeurs ammoniacales; son analyse par la chaux sodée permet d'y constater l'absence de toute matière azotée.

Ainsi, cette eau paraît être exempte de tout principe organique; elle contient néanmoins des principes minéraux en quantité relativement considérable, double au moins de celle que renferme l'eau de la Seine. Elle marque à l'hydrotimètre 35 à 40 degrés. 1 litre laisse par l'évaporation à siccité $0^{gr},560$ de résidu.

Celui-ci renferme :

Carbonate de chaux	64,1
Sulfate de chaux	12,7
Sel marin	15,2
Autres sels alcalins, silice, etc., non dosés	8,0
	100,0

Cette eau, excellente pour la boisson, très-supérieure à aucune de celles qu'on consomme à Paris, ne convient pas pour le savonnage. Mais on sait qu'au Havre presque toutes les maisons sont pourvues de citernes fort bien construites, et que l'eau de citerne convient mieux qu'aucune autre pour cet emploi.

Qu'il me soit permis, à l'occasion de cette étude comparative, de soumettre à l'Académie quelques réflexions sur l'usage un peu abusif qu'on a fait du procédé hydrotimétrique comme moyen d'apprécier la qualité des eaux. Sans doute, quand il s'agit, ainsi que l'ont indiqué les auteurs de ce procédé, de savoir si une eau convient plus ou moins pour le savonnage, pour l'alimentation des chaudières, pour la teinture, etc., l'emploi d'une dissolution titrée de savon suffit pour donner une indication utile; je suis loin de méconnaître les services que rend ce procédé d'une exécution si simple et si rapide, lorsque les résultats

qu'il fournit sont convenablement interprétés. Mais, à mon point de vue, c'est là le petit côté de la question; sauf ces cas spéciaux, une eau potable peut être infiniment supérieure à une autre pour ses qualités les plus essentielles, notamment pour la boisson, bien qu'elle fournisse un degré hydrotimétrique beaucoup plus élevé.

C'est ainsi que l'eau de Saint-Laurent, tout en marquant environ 40 degrés hydrotimétriques, est bien préférable à l'eau de la Seine, qui n'en marque que 18 à 20. Ces eaux viennent néanmoins toutes deux des terrains calcaires; elles renferment les mêmes principes minéraux; mais la meilleure est, à mon sens, celle qui en renferme le plus, parce qu'elle est exempte de produits organiques.

J'irai plus loin : je suis porté à admettre que, dans certains cas, le degré hydrotimétrique d'une eau est en raison inverse de sa qualité.

J'ai fait à ce sujet quelques expériences sur l'eau de la Seine. On a pris, en pleine rivière, le même jour, le 4 avril, un échantillon d'eau à Bercy, un autre dans le grand bras de la Seine, après le Pont-Neuf, un troisième après le pont de la Concorde :

L'eau de Bercy marquait	21,5	degrés hydrotim.
L'eau du grand bras marquait......	20,8	»
L'eau de la Concorde marquait......	20,8	»

Néanmoins, l'eau de Bercy était évidemment meilleure que celle qui avait traversé la ville (1).

Chacun peut remarquer, surtout pendant l'été, l'aspect

(1) Pour constater des différences aussi petites, le procédé hydrotimétrique doit recevoir deux modifications très-légères. Il convient, d'une part, de mesurer avec une pipette graduée l'eau soumise à l'essai : le flacon jaugé dont on se sert habituellement ne peut donner qu'une mesure approximative. Il est utile, d'autre part, d'entourer d'un bouchon ou d'un manchon en bois la partie de la burette qui se trouve en contact avec les doigts, afin d'éviter la dilatation que subit sous l'influence de la chaleur la dissolution alcoolique du savon.

différent que présente l'eau du grand bras de la Seine, après le Pont-Neuf, et celle du petit bras, où se trouve l'écluse de la Monnaie. Retardée par le barrage, celle-ci est toujours beaucoup plus trouble, et elle offre souvent un état d'altération si marqué, que les bateliers qui séjournent sur cette partie de la rivière vont chercher ailleurs l'eau potable dont ils ont besoin.

Deux échantillons de ces eaux, prélevés au même instant, m'ont donné :

Grand bras.....	21°,6
Petit bras.....................	20,1

Ainsi, dans ces circonstances particulières, l'eau la meilleure est encore celle qui contient en dissolution la plus forte proportion de substances minérales.

Ce résultat n'a rien qui puisse surprendre et qui ne soit de nature à être facilement expliqué. En traversant la grande ville, l'eau reçoit des matières organiques de nature et d'origine très-diverses, des composés ammoniacaux, des eaux ménagères et savonneuses qui en séparent des produits calcaires et qui les remplacent. Avant d'arriver dans le flacon de l'opérateur, elle a déjà subi partiellement son essai hydrotimétrique. C'est pour cette raison, et aussi à cause de la déperdition de l'acide carbonique et du dépôt de carbonate de chaux qui en est la conséquence, que l'eau de la Seine laisse pendant l'été, quand la rivière est très-basse, un résidu moins abondant que pendant l'hiver. Cette eau, pendant la saison chaude, est néanmoins souvent très-odorante, surtout au sortir de la ville; à Grenelle, au Bas-Meudon, à Sèvres, il est souvent impossible de la boire sans une répugnance très-fondée.

En exagérant les conséquences de cette opinion, je me suis demandé si l'eau qui se répand dans la Seine à la sortie du grand égout collecteur qui débouche à Asnières ne marquerait pas un degré hydrotimétrique moins élevé que l'eau

de la rivière prise en amont de cet égout. Cette eau est très-infecte, très-mousseuse. Dans un Rapport remarquable lu au Conseil de salubrité le 21 juin 1861, M. Félix Boudet, qui s'est également occupé, ainsi que M. Poggiale, des matières organiques contenues dans les eaux de Paris, a constaté qu'on trouve, à l'aide des procédés qu'on doit à M. Boussingault, dans l'eau de la Seine, prise à 300 mètres en aval de l'égout, dix-huit fois plus d'ammoniaque que dans l'eau de la Seine prise dans les conditions ordinaires. Le 12 mai dernier, l'eau que j'ai prise à la bouche de cet égout était en pleine putréfaction, avec une réaction alcaline bien marquée. Filtrée, elle contenait par litre $0^{gr},867$ de matières en dissolution, et cependant elle ne marquait que 53 degrés hydrotimétriques. Ce résultat est dû à ce que les matières organiques ont peu d'influence sur l'hydrotimètre. L'eau de la Seine, prise en amont de l'égout, marquait 22 degrés. Par conséquent, l'expérience n'a pas confirmé ma prévision : les différences ne peuvent être utilement appréciées qu'autant qu'on opère dans des conditions normales; elles ne peuvent être, d'ailleurs, que peu considérables.

Mais la nature de l'eau sortie de l'égout d'Asnières, son odeur d'urine putréfiée, m'ont conduit à la soumettre à un examen plus attentif. Le résidu sec laissé par l'évaporation de moins de 1 litre de cette eau a été traité par l'alcool absolu et la dissolution a été à son tour évaporée au bain-marie. Le nouveau résidu, redissous dans l'eau, a été *dialysé*, c'est-à-dire soumis à ce procédé de séparation si précieux dont M. Graham a récemment enrichi la Chimie analytique. En évaporant l'eau dans laquelle plongeait le dialyseur et en traitant le résidu par l'acide azotique, j'ai obtenu des cristaux qui m'ont présenté les caractères de l'*azotate d'urée*.

L'eau de la Seine, prise à une centaine de mètres au-dessous de l'égout, a donné les mêmes indices, en étudiant

avec le microscope l'action de l'acide azotique sur les résidus moins abondants soumis aux mêmes épreuves.

Ces résultats pouvaient être prévus. On retrouve dans l'eau de la Seine ce qu'on y met. Il me paraît probable qu'on exagère beaucoup la promptitude avec laquelle les matières organiques doivent disparaître sous l'influence de l'air qui se trouve en dissolution dans l'eau. Les résidus organiques, qu'ils proviennent de l'homme même ou de son industrie, présentent une certaine stabilité, par cela même que ce sont des résidus. Vauquelin a établi, il y a quarante ans, par des expériences précises, que la décomposition totale de l'urée dans l'eau est beaucoup plus lente qu'on ne le suppose généralement.

Cet examen de l'eau d'Asnières montre que ce n'est pas sans raison que les habitants des rives baignées par ces eaux infectes se plaignent de la manière dont on pratique la centralisation à leur égard. Il est assurément bien à souhaiter que le travail de l'égout collecteur soit continué et que l'agriculture soit mise promptement en possession de matières dont elle tirera le plus utile parti, et qui sont actuellement pour les pays qui les reçoivent une cause de malaise et de désolation.

En revenant aux questions que j'ai traitées avant cette digression, j'arrive à l'une des conclusions pratiques de ce travail. A mesure que l'industrie prend un plus grand développement, l'eau des rivières qui traversent les grands centres de population devient moins pure; car sa masse restant la même, les matières qu'on y déverse deviennent chaque jour plus abondantes. Les professeurs de Chimie qui, comme moi, font depuis longues années et périodiquement l'examen comparatif des eaux de Paris, ont bien dû reconnaître que les eaux de la Seine et de l'Ourcq ne sont plus aujourd'hui ce qu'elles étaient il y a vingt ou trente ans. Les industries les plus gênantes au point de vue de l'hygiène publique sont assurément celles qui sont fondées

sur le traitement des produits dérivés des animaux : comme elles ne peuvent exister qu'en raison d'une grande agglomération d'individus, on ne peut pas songer à les déplacer; il faut donc se résigner à leur sacrifier la rivière, dans laquelle on les contraint à envoyer, par la voie la plus sûre et la plus courte, tous les débris de leurs fabrications.

La Seine échappe moins que toute autre rivière à cette cause incessante d'altération. Aussi doit-on savoir grand gré à l'Administration municipale d'avoir devancé l'opinion publique sur la nécessité prochaine de pourvoir la cité d'eaux de meilleure qualité, et applaudir aux efforts qu'elle fait depuis plusieurs années pour réaliser cette importante amélioration.

RECHERCHES SUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE;

PAR MM. BUSSY ET BUIGNET.

L'acide cyanhydrique a été si bien étudié par Gay-Lussac; il a été, depuis sa découverte, l'objet de tant de travaux remarquables, qu'on pourrait être taxé de témérité en prenant un pareil sujet pour objet de ses recherches. Ce sujet nous a été, en quelque sorte, imposé par la nécessité. Chargés de revoir, pour la nouvelle édition du *Codex*, les différents procédés de préparation de l'acide cyanhydrique, nous avons dû les examiner dans tous leurs détails, et particulièrement sous le rapport du rendement. Comme il arrive souvent dans les recherches de ce genre, l'enchaînement des expériences et le besoin des explications nous ont entraînés à étendre notre travail au delà des limites que nous nous étions primitivement fixées.

Tous les chimistes savent que Gay-Lussac a, le premier, obtenu l'acide cyanhydrique par un procédé qui est encore aujourd'hui dans la pratique, procédé d'une exécution

facile et sûre, qui consiste à décomposer le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique, à faire passer le produit sur du chlorure de calcium, et à le recueillir, ainsi desséché, dans un récipient convenablement refroidi.

Mais ce qu'on sait moins généralement, c'est que le procédé laisse beaucoup à désirer sous le rapport de la quantité du produit. Si l'on emploie à cette préparation 126 grammes de cyanure de mercure, et $109^{gr},50$ d'acide chlorhydrique à 33 pour 100 d'acide réel, quantités qui correspondent à un équivalent de chacune des deux substances, et que nos expériences ont signalées comme les plus favorables au rendement, on ne recueille, en suivant les indications données, que 18 grammes environ d'acide cyanhydrique anhydre, c'est-à-dire les deux tiers seulement de ce qu'indique la théorie; car d'après l'équation

$$\mathrm{HgCy + HCl = HgCl + HCy},$$

on devrait obtenir un équivalent d'acide cyanhydrique ou 27 grammes.

Cette différence ne peut s'expliquer ni par la perte d'une petite quantité d'acide qui aurait échappé à la condensation, ni par la production d'une trace de formiate d'ammoniaque, d'après l'équation bien connue

$$\mathrm{HC^2Az + 4HO = AzH^3, C^2HO^3, HO}.$$

L'acide manquant reste tout entier dans le résidu, d'où l'on peut le retirer par une distillation prolongée. Mais lorsque l'on cherche à pratiquer cette distillation, et que l'on pousse le feu en vue d'obtenir les dernières portions d'acide, on ne tarde pas à reconnaître que la température du résidu s'élève de plus en plus, même au delà de 100 degrés, et qu'elle arrive successivement jusqu'à 110 degrés. Il passe alors beaucoup d'eau et très-peu d'acide; le chlorure de calcium se liquéfie, et il n'est plus possible de se maintenir

dans les conditions primitives de l'expérience (1). Ce n'est qu'en les modifiant, comme nous le dirons plus loin, qu'on parvient à obtenir à l'état anhydre la totalité de l'acide représenté par le cyanure.

L'obstacle au dégagement de l'acide provient, dans ce cas, de l'affinité du sublimé corrosif formé, affinité en vertu de laquelle l'acide est retenu dans la dissolution, dont il ne peut plus être séparé qu'à une température relativement élevée; d'où résulte, comme conséquence, qu'il entraîne avec lui une quantité d'eau considérable. Pour surmonter cette difficulté, nous avons eu la pensée d'ajouter aux matières mises en expérience un équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, sel qui forme, comme on le sait, avec le sublimé corrosif, une combinaison stable, connue depuis longtemps sous le nom de *sel alembroth*. Nous avons supposé que, par cette combinaison, l'influence du sublimé corrosif sur l'acide cyanhydrique serait annulée, que celui-ci se dégagerait à une température beaucoup plus basse, n'entraînant alors qu'une petite quantité d'eau, et qu'ainsi nous pourrions le recueillir à l'état anhydre et en totalité, sans faire subir à l'appareil aucune modification. C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé : on peut, en opérant comme nous venons de le dire, obtenir, en acide anhydre, les 95 centièmes de la quantité théorique. Les détails des opérations ont été donnés dans un précédent Mémoire (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XLV, p. 292).

Ces premières observations nous ayant révélé une action spéciale du sublimé corrosif sur l'acide cyanhydrique, nous avons désiré compléter cette étude par des expériences plus précises, et nous avons dû examiner successivement l'action

---

(1) Cette difficulté paraît avoir été reconnue par Gay-Lussac lui-même, car il recommande d'arrêter l'opération au moment où l'eau commence à se volatiliser, et de réserver le résidu pour préparer une dissolution aqueuse d'acide prussique (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXVII et XCV).

que l'acide cyanhydrique exerce sur l'eau et sur un certain nombre de composés. Les résultats auxquels nous sommes parvenus, et dont l'exposition fait l'objet du présent Mémoire, nous ont paru d'un intérêt assez général dans l'histoire de l'acide cyanhydrique, pour mériter de fixer l'attention des chimistes.

§ I. — Action de l'eau.

L'acide cyanhydrique et l'eau sont miscibles en toute proportion. L'action qui s'exerce entre les deux liquides paraît être une simple affinité de solution; car on ne remarque aucun phénomène apparent, aucun changement chimique qui dénote une combinaison entre les deux substances. Toutefois, cette affinité de solution est assez énergique, au moins si on la mesure par la dépression qu'elle occasionne dans la force élastique de la vapeur du mélange.

Pour fixer nos idées sur ce point, nous avons formé trois baromètres exactement purgés d'air. Nous avons introduit dans le premier de l'acide cyanhydrique anhydre, dans le second de l'eau distillée bouillie, et dans le troisième un mélange à poids égaux de ces deux liquides. Les trois tubes ayant pris exactement la température de l'enceinte, nous avons déterminé les tensions de vapeurs par la méthode ordinaire, et nous avons obtenu les déterminations suivantes pour la température de 13°,25 :

Acide cyanhydrique anhydre.......	472,0 mm	
Eau distillée......................	11,4	
Somme des tensions isolées.........		483,4 mm
Mélange des deux liquides.........		354,3
Différence.......		129,1

L'examen de ces résultats montre que lorsqu'on fait un mélange à poids égaux d'acide cyanhydrique et d'eau, l'affinité qui se développe entre les deux liquides fait perdre à la vapeur du mélange les 27 centièmes environ de la force

élastique qu'elle devrait avoir à la température de 13°,25. Il semble, d'après cela, que s'il survient un mouvement thermométrique au moment du mélange, ce mouvement doive se traduire par une élévation de température. Les expériences qui vont suivre montrent que c'est précisément le contraire qui a lieu.

Changement de température. — Lorsqu'on fait un mélange d'eau et d'acide cyanhydrique anhydre, il se produit un abaissement de température qui varie avec les proportions d'eau et d'acide mises en expérience. Si l'on prend les deux liquides sous le même poids, et si l'on opère dans un tube en verre mince, sur 3 ou 4 centimètres cubes seulement de mélange, on voit alors l'extérieur du tube se recouvrir d'une couche de rosée provenant de la condensation de l'humidité atmosphérique.

Il nous a paru intéressant de rechercher à quelles proportions relatives des deux liquides correspondait le maximum de froid. Nous avons pris, à cet effet, deux petits tubes d'essai de 25 centimètres cubes environ de capacité, munis chacun d'un bon bouchon de liége traversé par un thermomètre très-sensible. Dans un des tubes nous avons pesé un équivalent d'acide cyanhydrique anhydre, et dans l'autre le nombre d'équivalents d'eau que nous voulions faire intervenir dans l'expérience. Les deux tubes étant bien bouchés, nous les avons placés dans une même enceinte, et nous les y avons maintenus jusqu'à ce que les deux thermomètres, qui étaient bien comparables, en aient pris exactement la température, t.

A ce moment, nous avons versé l'eau dans l'acide cyanhydrique; nous avons bouché immédiatement le tube, et, après avoir agité le mélange, nous avons suivi avec attention la marche descendante du thermomètre. Nous avons noté la température t' indiquée par le thermomètre, lorsque le mercure est arrivé au plus bas de sa course. L'abais-

sement de température, pour chaque cas particulier,
a été donné par la différence $t - t'$.

Notre but étant d'avoir des résultats aussi compar
que possible, nous avons cherché à diminuer l'influenc
verre, en opérant toujours sur une même masse de
lange égale à 12 grammes. Nous avons calculé, en co
quence, les proportions relatives d'acide cyanhydrique
d'eau qu'il convenait de mettre en rapport pour cha
expérience. Voici maintenant le détail de ces expérienc

	gr	
Acide cyanhydrique.....	9,00	1 équivalent.
Eau....................	3,00	1 équivalent.
$t = +14°$	$t' = +5°,5$.	
Acide cyanhydrique.....	8,00	1 équivalent.
Eau....................	4,00	1 ½ équivalent.
$t = +14°$	$t' = +5°$.	
Acide cyanhydrique.....	7,20	1 équivalent.
Eau....................	4,80	2 équivalents.
$t = +14°$	$t' = +4°,75$.	
Acide cyanhydrique.....	6,54	1 équivalent.
Eau....................	5,46	2 ½ équivalents.
$t = +14°$	$t' = +4°,75$.	
Acide cyanhydrique.....	6,00	1 équivalent.
Eau....................	6,00	3 équivalents.
$t = +14°$	$t' = +4°,25$.	
Acide cyanhydrique.....	5,54	1 équivalent.
Eau....................	6,46	3 ½ équivalents.
$t = +14°$	$t' = +5°,75$.	
Acide cyanhydrique.....	5,14	1 équivalent.
Eau....................	6,86	4 équivalents.
$t = +14°$	$t' = +6°,25$.	

Dans toutes les expériences, la température t' a été atteinte dans un intervalle de temps très-court. Aussi avons-nous eu le soin de faire les observations avec assez de rapidité pour ne pas laisser au thermomètre le temps de remonter après avoir atteint son maximum d'abaissement. Le tableau suivant présente le résumé des résultats fournis.

ACIDE cyanhydrique.	EAU.	TEMPÉRATURE initiale des deux liquides t	TEMPÉRATURE minimum du mélange t'	ABAISSEMENT de température $t - t'$
équivalents.	équivalents.	o		o
1	1	14	5,50	8,50
1	1 ½	14	5,00	9,00
1	2	14	4,75	9,25
1	2 ½	14	4,75	9,25
1	3	14	4,25	9,75
1	3 ½	14	5,75	8,25
1	4	14	6,25	7,75

On voit d'abord, à l'inspection de ces nombres, que l'abaissement de température qui résulte du simple mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau est assez considérable, puisque, dans les conditions où nous avons opéré, il n'a jamais été inférieur à 7°,75.

On voit de plus qu'il y a un abaissement maximum correspondant au mélange formé par 3 équivalents d'eau pour un seul équivalent d'acide cyanhydrique. Et il est à remarquer que ce mélange est précisément celui qui résulte d'un poids égal des deux liquides; car 1 équivalent d'acide cyanhydrique $HCy = 27$, et 3 équivalents d'eau $3HO = 27$.

Enfin si, avec les données qui précèdent, on cherche à construire la courbe qui représente, dans leur continuité, les abaissements de température correspondant aux divers mélanges, on remarque qu'elle offre, à l'endroit du maximum, un point très-accusé, comme si ce maximum lui-

même se trouvait lié à un changement brusque dans la constitution du mélange. Quoi qu'il en soit, c'est un phénomène assez singulier par lui-même qu'un pareil abaissement de température résultant du mélange de deux corps qui ont entre eux une affinité de solution très-manifeste, et qui n'éprouvent, dans leur contact mutuel, aucun changement d'état apparent.

Changement de volume. — L'abaissement de température auquel donne lieu le mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau portait naturellement à penser qu'il devait y avoir une augmentation de volume corrélative à cet abaissement; mais en cherchant à vérifier le fait par expérience, nous n'avons pas été peu surpris de voir qu'il y avait, au contraire, une contraction considérable, contraction qui offre même cela de remarquable, qu'elle semble croître et diminuer proportionnellement avec l'abaissement de température.

Pour mesurer cette contraction dans les divers mélanges d'acide cyanhydrique et d'eau, nous avons fait usage d'un petit vase en forme de thermomètre, dont la boule avait été jaugée avec le plus grand soin, et dont le tube, gradué en dixièmes de centimètre cube, avait ses divisions assez espacées pour permettre d'apprécier des fractions de volume excessivement petites. Le diamètre de ce tube était toutefois assez large pour que le mélange des deux liquides pût s'y faire exactement. L'extrémité supérieure du tube était fermée par un bon bouchon à l'émeri.

Au moment de faire une expérience, les deux liquides étant exactement à la même température, nous pesions dans l'appareil, et avec la précision du milligramme, 1 équivalent d'acide cyanhydrique anhydre, soit 6 grammes; nous notions le volume v indiqué par les divisions du tube; nous pesions ensuite dans le même tube 2, 4 ou 6 grammes d'eau, suivant que nous voulions introduire dans l'appareil 1, 2 ou 3 équivalents d'eau. Le volume v' occupé

par cette eau était calculé d'après sa densité bien connue pour la température de l'expérience. En l'ajoutant au précédent, nous avions le volume théorique total $v + v'$ correspondant au cas où nulle contraction n'eût existé.

Nous agitions alors parfaitement le mélange; puis, lorsqu'il avait repris la température initiale, nous nous assurions, par la balance, qu'il n'avait rien perdu de son poids, et nous notions le volume total v'' fourni par l'expérience. La diminution de volume, pour chaque cas particulier, était évidemment donnée par la formule

$$v + v' - v''.$$

En la rapportant au volume théorique total $v + v'$, on avait la fraction

$$\frac{v + v' - v''}{v + v'}$$

exprimant le rapport de la diminution de volume au volume total théorique, ou la contraction.

C'est ainsi que nous avons obtenu les déterminations suivantes :

	gr	cc	
Acide cyanhydrique...	5,540	7,88	1 équivalent.
Eau..............	1,847	1,85	1 équivalent.
Diminution de volume.......		0,32.	
Contraction rapportée au volume théorique...		3,28 pour 100.	
Acide cyanhydrique...	5,098	7,23	1 équivalent.
Eau...............	2,549	2,55	1 ½ équivalent.
Diminution de volume.......		0,53.	
Contraction rapportée au volume théorique...		5,41 pour 100.	
Acide cyanhydrique...	5,555	7,90	1 équivalent.
Eau..............	3,702	3,70	2 équivalents.
Diminution de volume.......		0,70.	
Contraction rapportée au volume théorique...		6,03 pour 100.	

Acide cyanhydrique...	3,915	5,57	1 équivalent.
Eau..............	3,262	3,26	2 ½ équivalents.

Diminution de volume....... 0,54.

Contraction rapportée au volume théorique... 6.11 pour 100.

Acide cyanhydrique...	4,295	6,13	1 équivalent.
Eau..............	4,295	4,30	3 équivalents.

Diminution de volume....... 0,65

Contraction rapportée au volume théorique... 6,23 pour 100.

Acide cyanhydrique...	4,697	6,65	1 équivalent.
Eau..............	5,479	5,48	3 ½ équivalents.

Diminution de volume....... 0,65

Contraction rapportée au volume théorique... 5,35 pour 100.

Acide cyanhydrique...	4,187	5,94	1 équivalent.
Eau..............	5,582	5,58	4 équivalents.

Diminution de volume....... 0,54

Contraction rapportée au volume théorique... 4,68 pour 100.

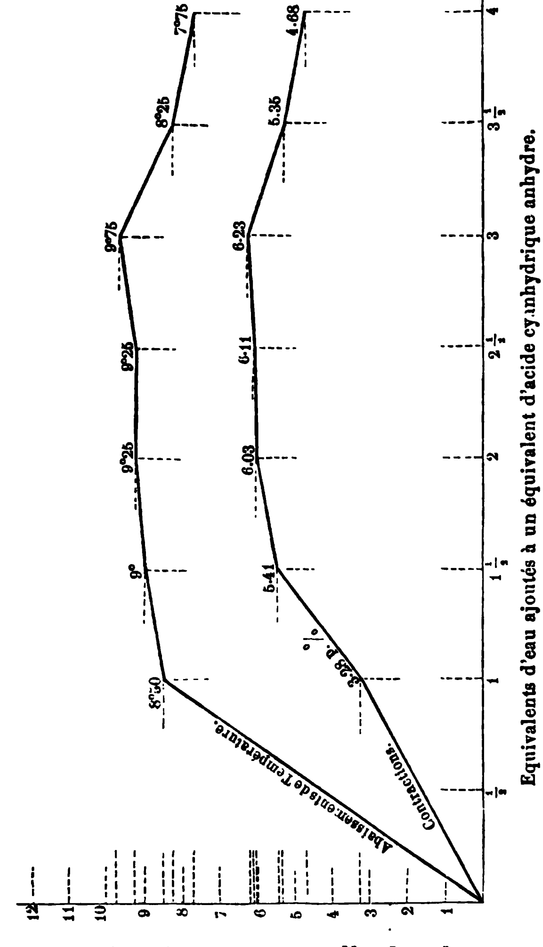
Les résultats de ces diverses expériences se trouvent résumés dans le tableau suivant.

ACIDE cyanhydrique.	EAU.	CONTRACTION exprimée en centièmes du volume théorique total.
équivalents.	équivalents.	
1	1	3,28 pour 100
1	1 ½	5,41 »
1	2	6,03 »
1	2 ½	6,11 »
1	3	6,23 »
1	3 ½	5,35 »
1	4	4,68 »

Il suit de là que non-seulement il y a contraction de volume dans le mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau, mais que cette contraction est considérable, puisque, dans

xpériences, elle a constamment surpassé les 3 centièmes
olume total des deux liquides, et que, dans plusieurs
elle a excédé les 6 centièmes de ce volume.

l'on représente par une courbe les résultats numé-
es du précédent tableau, on reconnaît facilement



cette courbe offre, comme celle des abaissements de

température, un maximum correspondant au mélange formé par 1 équivalent d'acide anhydre pour 3 équivalents d'eau.

Cette singulière coïncidence de la contraction du volume et de l'abaissement de la température, *sans changement d'état apparent*, est en opposition avec l'observation générale qui montre que toute contraction de volume est accompagnée d'une élévation de température, de même que toute dilatation donne lieu à une production de froid. Il y a donc lieu de supposer que cette anomalie dépend d'une modification dans l'état moléculaire de l'acide cyanhydrique; cette supposition devient surtout très-probable, lorsqu'on songe à l'excessive mobilité et à l'instabilité générale des composés cyaniques. Mais quelque persévérance que nous ayons mise à diriger nos recherches de ce côté, nous n'avons pu trouver, ni dans les réactions chimiques, ni dans l'examen des propriétés physiques, aucune indication spéciale, propre à caractériser cette modification, c'est-à-dire à exprimer la différence qui peut exister entre l'acide anhydre et l'acide hydraté à 3 équivalents d'eau.

Action sur la lumière polarisée. — L'acide cyanhydrique anhydre n'a pas de pouvoir rotatoire, et il en est de même des solutions aqueuses de cet acide. Nous avons opéré avec l'appareil de Biot, en employant un tube de 3 décimètres de longueur, et, quoique placés dans les conditions les plus favorables, nous n'avons pu constater la plus légère déviation dans le plan du rayon de lumière polarisée.

Indices de réfraction. — La mesure des indices de réfraction ne nous a pas donné des résultats plus satisfaisants, quant à l'existence du changement moléculaire que nous avions en vue de constater; mais elle a fourni du moins un contrôle précieux du mouvement de contraction qui se produit entre l'acide cyanhydrique et l'eau; comme ces données nouvelles ne sont pas sans intérêt pour l'histoire de l'acide

cyanhydrique, il nous a paru utile de les consigner ici.

L'appareil dont nous nous sommes servis pour la détermination de ces mesures est le goniomètre de M. Babinet, auquel nous avons appliqué le procédé de la déviation minimum. Nous avons déterminé d'abord, et avec beaucoup de soin, l'angle réfringent du prisme à liquide; puis, à l'aide d'une lampe à alcool salé, employée comme source de lumière, nous avons déterminé avec la même précision l'angle de déviation minimum pour le liquide mis en expérience, et pour la raie D du spectre formé. L'indice de réfraction a été ensuite calculé d'après la formule ordinaire.

Dans toutes les expériences, la température a été la même et égale à + 17 degrés. Voici maintenant les résultats obtenus, tant avec les deux liquides isolés qu'avec leurs mélanges formés dans les mêmes proportions que précédemment :

NATURE DES LIQUIDES mis en expérience.	INDICES DE RÉFRACTION pour la raie D à + 17°.
Acide cyanhydrique anhydre.................	1,263
Eau distillée..............................	1,331
1 équival. d'acide et 1 équival. d'eau...........	1,282
» 1 $\frac{1}{2}$ équival. d'eau.........	1,291
» 2 équival. d'eau...........	1,297
» 2 $\frac{1}{2}$ équival. d'eau.........	1,301
» 3 équival. d'eau...........	1,306
» 3 $\frac{1}{2}$ équival. d'eau.........	1,307
4 équival. d'eau...........	1,308

L'examen de ces résultats conduit aux deux conséquences suivantes, savoir :

1° Que l'indice de réfraction de l'acide cyanhydrique anhydre est beaucoup plus faible que celui de l'eau, pour la même température et pour la même raie du spectre;

2° Que l'indice de réfraction augmente dans le mé-

lange de ces deux liquides, à mesure que la proportion d'eau y devient plus considérable.

Mais ce serait se tromper que de croire qu'il existe une relation régulière entre l'indice de réfraction de chaque mélange et la proportion d'eau qui s'y trouve contenue. En calculant ce qu'on peut appeler l'indice *théorique* des divers mélanges, c'est-à-dire l'indice que chacun d'eux présenterait s'il ne survenait aucun changement ni dans le volume, ni dans l'état moléculaire des liquides mélangés, on obtient des nombres qui diffèrent sensiblement de ceux que fournit l'expérience. La comparaison de ces nombres se trouve établie dans le tableau suivant :

NATURE DES LIQUIDES mis en expérience.		INDICES fournis par l'expérience	INDICES théoriques.	DIFFÉRENCES.
1 équiv. d'acide et	1 équiv. d'eau.	1,282	1,280	0,002
»	1 ½ équiv. d'eau..	1,291	1,285	0,006
»	2 équiv. d'eau...	1,297	1,290	0,007
»	2 ½ équiv. d'eau..	1,301	1,294	0,007
»	3 équiv. d'eau...	1,306	1,297	0,009
»	3 ½ équiv d'eau..	1,307	1,300	0,007
»	4 équiv. d'eau...	1,308	1,302	0,006

On voit, par ce second tableau, que si, en effet, l'indice de réfraction augmente, à mesure que le mélange devient plus riche en eau, il n'augmente pas, cependant, d'une façon régulière et proportionnelle à la quantité de cette eau. La différence entre les indices théoriques et les indices fournis par l'expérience varie selon la proportion relative des deux liquides, et c'est encore le mélange formé par 3 équivalents d'eau pour un seul équivalent d'acide cyanhydrique qui présente le maximum d'écart. Ce résultat est la conséquence nécessaire de celui que nous avons observé sur les changements de volume, puisqu'on sait existe une relation entre la densité d'un milieu et

la faculté qu'il a de réfracter plus ou moins le rayon de lumière. Mais on ne remarque, dans la succession des nombres qui expriment les indices de réfraction des divers mélanges, aucune variation brusque, aucune modification assez nettement accusée pour révéler un changement moléculaire dans l'acide cyanhydrique.

Tensions de vapeurs. — L'acide cyanhydrique est si volatil, et la tension de sa vapeur est si considérable aux températures ordinaires, que nous avons pensé pouvoir tirer quelque lumière de la mesure comparée des forces élastiques fournies par la vapeur de ses divers mélanges avec l'eau.

Nous avons suivi, pour ces déterminations, le procédé ordinaire, qui consiste à porter dans un tube barométrique bien purgé d'air une petite quantité du liquide à expérimenter, à attendre qu'il ait pris exactement la température t de l'enceinte, et à mesurer comparativement la pression H donnée par un bon baromètre de Fortin, et la hauteur h de la colonne mercurielle qui se trouve suspendue dans le baromètre à vapeur. La force élastique f pour la température t est donnée par la formule $f = H - h$.

Nous supprimons tous les détails d'expériences, pour ne présenter que les résultats. La température de l'enceinte a été de 13°,25.

NATURE DES LIQUIDES mis en expérience.		TENSION DE VAPEUR exprimée en millimètres de mercure.
		mm
Acide cyanhydrique anhydre		472,0
Eau distillée		11,4
1 équival. d'acide et	1 équival. d'eau	386,8
»	1 ½ équival. d'eau	367,2
»	2 équival. d'eau	363,1
»	2 ½ équival. d'eau	358,2
»	3 équival. d'eau	354,3
»	3 ½ équival. d'eau	349,2
»	4 équival. d'eau	347,2

Ainsi la tension de vapeur de l'acide cyanhydrique s'affaiblit considérablement par le contact de la vapeur d'eau. Si aucune affinité de solution n'existait entre les deux liquides, tous les mélanges devraient avoir la même tension de vapeur, et cette tension devrait être égale à la somme des tensions isolées, c'est-à-dire à $483^{mm},43$. Il n'est pas sans intérêt de rapporter à cette valeur théorique chacun des nombres fournis par l'expérience. On obtient alors le tableau suivant qui exprime la tension de vapeur de chaque mélange en centièmes de la tension théorique totale, ou de la somme des tensions isolées.

1 équivalent	d'acide et	1	équivalent d'eau..	80,0	pour 100.
1	»	$1\frac{1}{2}$	»	75,9	»
1	»	2	»	75,1	»
1	»	$2\frac{1}{2}$	»	74,1	»
1	»	3	»	73,3	»
1	»	$3\frac{1}{2}$	»	72,2	»
1	»	4	»	71,8	»

On voit, d'après cela, que les forces élastiques fournies par l'expérience ne représentent, en moyenne, que les trois quarts environ de celle qui correspondrait au cas théorique où aucune affinité de solution n'existerait entre les deux liquides. Mais le décroissement de cette force élastique, à mesure que la proportion d'eau augmente, est beaucoup trop régulier pour qu'on puisse en rien conclure relativement à l'existence d'un changement moléculaire de l'acide cyanhydrique.

Pour expliquer l'abaissement de température auquel donne lieu le mélange d'acide cyanhydrique et d'eau, on peut invoquer le simple effet de la *diffusion*. Lorsqu'on mêle, en effet, deux liquides susceptibles de se dissoudre en toute proportion, si l'affinité qui les sollicite se trahit par diverses circonstances, et notamment par une contraction de volume considérable, on ne peut douter que cette con-

traction de volume ne soit accompagnée d'un dégagement de chaleur. Mais, par le fait même de leur affinité de solution, chacun des deux liquides occupe, après le mélange, un volume plus considérable que celui qu'il avait primitivement, et une pareille dilatation ne peut s'accomplir sans une certaine absorption de chaleur. On comprend, d'ailleurs, que la quantité de chaleur ainsi absorbée doive varier prodigieusement selon la nature des corps que leur affinité réciproque porte à se disséminer l'un dans l'autre. Le résultat final doit donc se traduire par de la chaleur ou du froid, suivant que c'est l'une ou l'autre cause qui prédomine dans le mélange.

Les faits dont nous allons maintenant aborder l'étude montreront également l'importance du rôle que joue l'eau dans les réactions de l'acide cyanhydrique.

§ II. — Action du bichlorure de mercure.

Lorsqu'on mêle du bichlorure de mercure en poudre impalpable et de l'acide cyanhydrique anhydre, on n'observe aucun phénomène apparent, aucun signe d'affinité appréciable. Le sel se maintient à l'état solide dans toute son intégrité; aucun changement ne survient dans la température, et l'acide cyanhydrique bout au même terme exactement que lorsqu'il est seul. Il n'y a donc, en apparence au moins, aucune action entre ces deux substances.

Mais si, au lieu de prendre l'acide cyanhydrique anhydre, on prend l'acide étendu d'une certaine quantité d'eau, on voit se produire, au moment du mélange, des phénomènes curieux et très-dignes d'intérêt. En prenant, par exemple, 3 grammes d'acide cyanhydrique anhydre, 12 grammes d'eau et 15 grammes de bichlorure de mercure, on voit le sel se dissoudre complétement et instantanément comme le sucre dans l'eau. En même temps, la température s'élève de plus de 15 degrés, circonstance d'autant plus remarquable qu'elle contraste avec le changement d'état

du sel qui devrait produire du froid en se dissolvant. Puis, le liquide qui, en l'absence du bichlorure, entrait en ébullition à la température de 40 degrés, ne bout plus, après le mélange, qu'à la température de 55 degrés.

Il suit de là qu'en présence de l'eau, l'acide cyanhydrique et le bichlorure de mercure exercent l'un sur l'autre une action énergique qui se révèle ici par la dissolution immédiate du sel, par l'élévation de la température au moment du mélange, et par le retard apporté dans le point d'ébullition du liquide.

Mais quelle est la nature de cette action? Est-ce, comme on pourrait le supposer, une action chimique réelle, par suite de laquelle les éléments des deux corps seraient dissociés en tout ou en partie, et combinés dans un ordre nouveau? En un mot, y a-t-il formation, en quantité plus ou moins grande, de cyanure de mercure ou de tout autre composé mercuriel? Les expériences suivantes ont été faites en vue de répondre à cette question :

1° Après avoir introduit dans une petite capsule en verre $13^{gr},55$ (1 équivalent) de bichlorure de mercure, $2^{gr},70$ (1 équivalent) d'acide cyanhydrique anhydre, et $10^{gr},80$ (12 équivalents) d'eau, nous avons placé la solution limpide résultant de ce mélange et ayant donné lieu aux phénomènes précédemment décrits, sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus d'une seconde capsule contenant de la chaux vive. L'expérience a été faite pendant le mois de février, à une basse température qui n'a jamais excédé + 8 degrés. Au bout de trois semaines, le résidu étant parfaitement sec, nous l'avons examiné avec soin, et nous avons reconnu qu'il était constitué par du bichlorure de mercure, sans mélange de cyanure ou d'aucune autre substance. En effet, son poids était de $13^{gr},45$ (1).

(1) Ce chiffre ne représente pas tout à fait le poids du sublimé mis en expérience. La différence doit être attribuée à la projection d'un peu de ma-

Il était complétement soluble dans l'éther (1). Sa solution aqueuse donnait avec la potasse caustique le même précipité jaune que celui que donne cet alcali avec le sublimé corrosif pur. Enfin, introduit dans un petit tube d'essai avec un poids d'acide chlorhydrique égal au sien, et chauffé légèrement, il ne donnait lieu à aucun dégagement d'acide cyanhydrique. Le produit distillé, recueilli dans de l'eau légèrement alcaline, ne donnait point de bleu de Prusse par l'action successive du sulfate ferroso-ferrique et de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il suffisait d'ajouter au mélange contenu dans le tube une trace de cyanure de mercure, pour obtenir immédiatement cette réaction caractéristique.

2° Le même mélange d'acide cyanhydrique, de bichlorure de mercure et d'eau, ayant été introduit dans une petite cornue et distillé avec ménagement jusqu'à siccité, nous avons retrouvé dans le produit de la distillation les 98 centièmes de l'acide cyanhydrique introduit dans le mélange.

Ces deux expériences nous paraissent démontrer de la manière la plus évidente que l'affinité qui s'exerce entre le bichlorure de mercure et l'acide cyanhydrique est une pure affinité de solution, et qu'elle ne donne lieu à aucune combinaison chimique définie. Si, en effet, on voulait admettre qu'il s'en produisît une au moment du mélange, il faudrait supposer, en même temps, qu'elle présente assez peu de stabilité pour se détruire d'elle-même par le seul fait de la concentration dans le vide, à une température qui n'excède pas 8 degrés. Quoi qu'il en soit, cette

---

tière, par suite de l'ébullition brusque du liquide, au moment où l'on a fait le vide.

(1) La solubilité complète dans l'éther ne suffirait pas pour prouver l'absence du cyanure de mercure, car ce sel, en présence du sublimé corrosif, forme la combinaison de chlorocyanure HgCy HgCl signalée par M. Poggiale (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 765), et nous avons reconnu que cette combinaison se dissout en totalité dans 20 parties d'éther.

action du bichlorure de mercure est importante à connaître, et nous ferons remarquer qu'elle rend un compte parfaitement exact de ce qui se passe dans la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre par le procédé de Gay-Lussac. Elle permet, en effet, de concevoir comment une portion très-considérable de cet acide peut rester captive au sein d'un liquide d'où elle devrait normalement se dégager; comment le bichlorure de mercure peut se trouver dissous dans une quantité d'eau incomparablement plus faible que celle qu'il exige dans les cas ordinaires; comment enfin le sel ammoniac, ajouté aux éléments de la préparation, peut détruire cette affinité spéciale par la formation du sel alembroth, et permettre ainsi d'obtenir la presque totalité de l'acide cyanhydrique indiqué par la théorie.

§ III. — Action du protochlorure de mercure.

L'affinité de l'acide cyanhydrique pour le bichlorure de mercure est assez puissante pour déterminer, par simple contact, à froid, la transformation du protochlorure de mercure en sublimé corrosif. C'est ce qu'on peut facilement constater en versant sur du protochlorure de mercure une dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique. Le sel, d'abord blanc, prend immédiatement une couleur grise, due à la précipitation d'une portion du mercure à l'état métallique, et il se forme une quantité proportionnelle de bichlorure de mercure (1).

La transformation du protochlorure de mercure est remarquable en ce qu'elle n'est liée à la production d'aucun

(1) Cette expérience nous a rappelé une observation déjà fort ancienne dans les pharmacies, à savoir que, lorsqu'on ajoute à une émulsion d'amandes amères du protochlorure de mercure, celui-ci prend une couleur noirâtre, due à la séparation du mercure métallique, phénomène qui n'a pas lieu lorsque l'on substitue les amandes douces aux amandes amères. Plusieurs explications, plus ou moins satisfaisantes, ont été données de ce fait, dont M. Mialhe a développé les conséquences thérapeutiques dans un travail inséré au *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. III, p. 218 (1843).

composé cyanique de ce métal, contrairement à ce qui a été admis jusqu'ici. C'est un simple dédoublement du protochlorure en bichlorure et en mercure métallique, dû à l'affinité de l'acide cyanhydrique pour le sublimé corrosif, comme cela a lieu, du reste, lorsqu'on traite le même protochlorure par l'acide chlorhydrique à chaud, ou par certains chlorures alcalins qui le transforment également et uniquement en bichlorure et en mercure métallique.

Si l'on prend, comme nous l'avons fait, 1 gramme de protochlorure de mercure, et si on le traite, à plusieurs reprises, par une solution aqueuse d'acide cyanhydrique au $\frac{1}{10}$, jusqu'à ce que ce dernier n'enlève plus aucune trace de matière soluble, on trouve que le résidu noir insoluble, qui n'est autre chose que du mercure métallique, desséché dans le tube même où s'est faite l'opération, pèse $0^{gr},42$. D'une autre part, les dissolutions cyanhydriques, évaporées à siccité à une très-douce chaleur, laissent un résidu dont le poids est $0^{gr},56$, nombre qui s'accorde, comme le précédent, avec le dédoublement théorique correspondant à la formule

$$Hg^2Cl = Hg + HgCl.$$

Du reste, ce résidu salin offre tous les caractères du sublimé corrosif pur. Il est entièrement soluble dans l'éther; sa solution aqueuse précipite en jaune par la potasse caustique; il ne donne aucun dégagement d'acide cyanhydrique, lorsqu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique dans un tube d'essai. Il n'est donc pas possible d'admettre qu'il se soit formé d'autre combinaison.

Un résultat fort singulier de nos observations, mais qu'il était cependant possible de prévoir d'après ce que nous avons fait connaître précédemment, c'est que, tandis que la dissolution aqueuse de l'acide cyanhydrique exerce une action instantanée si manifeste sur le protochlorure de mer-

cure, l'acide anhydre n'a, au contraire, aucune espèce d'action sur ce sel.

Si l'on place ensemble, dans un petit tube d'essai, $0^{gr},1$ de protochlorure de mercure, et 2 ou 3 centimètres cubes d'acide cyanhydrique pur, rien d'appréciable ne se manifeste, quoiqu'on agite le mélange de manière à établir un contact parfait entre les deux substances. Les choses peuvent rester ainsi pendant des semaines entières sans qu'aucun changement se produise, surtout si l'on a soin de tenir le mélange à l'abri de la lumière vive. Mais vient-on à ajouter à ce mélange quelques gouttes d'eau, la réaction se produit immédiatement : le protochlorure prend une teinte grise, et l'on retrouve du sublimé corrosif dans la dissolution.

Ce n'est pas seulement dans l'action de l'acide cyanhydrique sur les deux chlorures de mercure que l'intervention de l'eau est nécessaire. A chaque pas qu'on fait dans l'étude de cet acide, on voit se multiplier les exemples de cette singulière influence de l'eau pour déterminer des réactions auxquelles elle ne paraît pas participer par la nature de ses éléments.

Ainsi, en présence de l'eau, l'acide cyanhydrique se colore presque immédiatement par l'action du chlorure de calcium : à l'état anhydre, au contraire, il peut rester en contact avec le sel pendant des semaines entières, sans manifester le plus léger symptôme d'altération.

De même, lorsqu'on porte l'acide cyanhydrique aqueux dans le vide du baromètre, on remarque qu'il exerce toujours, au bout d'un temps plus ou moins long, une certaine action sur le mercure de l'appareil ; tandis que nous avons pu conserver de l'acide cyanhydrique anhydre dans le vide barométrique pendant plus de trois mois, sans que sa transparence se soit altérée, et sans que la force élastique de sa vapeur ait subi une diminution appréciable.

§ IV. — Action des sels et de diverses substances sur l'acide cyanhydrique.

L'observation des faits auxquels donne lieu l'action du bichlorure de mercure nous a conduits à rechercher si d'autres substances ne présenteraient pas des phénomènes analogues; et c'est ainsi que nous avons étudié l'action d'un grand nombre de sels, du sucre cristallisé, des acides tartrique et citrique sur l'acide cyanhydrique en présence de l'eau.

Comme pour le sublimé corrosif, nous aurions pu observer, pour chacune de ces substances, l'action dissolvante particulière du liquide, l'élévation ou l'abaissement de la température au moment du contact, et l'influence exercée sur le point d'ébullition de la dissolution cyanique. Mais, outre qu'une pareille étude eût exigé des quantités considérables d'acide cyanhydrique, elle nous eût entraînés, sans beaucoup de profit pour la science, bien au delà des limites que nous nous étions tracées. Nous avons donc cru devoir nous borner à l'examen du dernier caractère, et encore avons-nous pensé qu'au lieu d'observer le retard apporté dans le point d'ébullition de la solution cyanique, il serait préférable d'étudier l'influence que les sels exercent sur la force élastique de sa vapeur à l'état statique.

Après avoir préparé un mélange d'acide cyanhydrique anhydre et d'eau dans la proportion de 1 volume du premier liquide pour 4 volumes du second, nous avons formé plusieurs baromètres parfaitement purgés d'air, et nous avons introduit dans chacun d'eux une même quantité de ce mélange, soit 5 centimètres cubes. Les colonnes mercurielles se trouvant toutes au même niveau, nous avons fait passer successivement dans chacun des tubes un léger excès de la substance dont nous voulions étudier l'action, en évitant, autant que possible, l'introduction de l'air. Nous avons agité les tubes à plusieurs reprises afin de saturer les

dissolutions, et nous les avons abandonnés à eux-mêmes, pour leur laisser prendre la température de l'enceinte.

En appelant, pour chacun des tubes, h la hauteur de la colonne mercurielle qui s'y trouve suspendue, h' la hauteur de la solution saline, évaluée en mercure (1), et H la pression barométrique au moment de l'expérience, la force élastique f était donnée, pour chaque cas particulier, et pour la température commune, t, par la formule très-simple

$$f = \mathrm{H} - (h + h').$$

Voici maintenant le tableau des résultats obtenus à $t = +7°$:

(1) Cette évaluation de la solution saline en hauteur de mercure ne peut se faire que d'une manière approximative, à cause de l'excès de sel qui reste dans la dissolution. Mais l'erreur provenant de ce fait est toujours très-faible, et, d'ailleurs, notre but a moins été de donner des mesures précises que d'avoir une idée générale sur l'action des diverses substances.

NATURE DES LIQUIDES mis en expérience.	TENSION DE VAPEUR du mélange exprimée en millimètres de mercure.
	mm
Acide cyanhydrique anhydre..................	369,82
Acide cyanhydrique aqueux, au $\frac{1}{6}$ en volume....	198,12
Acide au $\frac{1}{6}$, et chlorure de calcium anhydre.....	344,3
» chlorure de magnésium anhydre..	338,5
» chlorure de strontium cristallisé.	327,7
» chlorure de calcium cristallisé....	305,2
» sulfate de manganèse cristallisé..	287,4
» sulfate de cadmium.............	286,3
» chlorure de magnésium cristallisé.	285,3
» chlorure de sodium.............	272,1
» sulfate de magnésie cristallisé....	250,0
» sulfate de zinc cristallisé........	238,8
» chlorure de baryum cristallisé...	237,6
» sucre cristallisé................	222,6
» acétate de plomb cristallisé......	216,5
» sel de Seignette cristallisé.......	215,4
» nitrate de soude	215,3
» chlorure de potassium...........	211,5
» chlorhydrate d'ammoniaque......	206,2
» sulfate de protox. de fer cristallisé.	202,9
» acide tartrique cristallisé........	187,5
» nitrate de potasse..............	184,1
» nitrate de magnésie............	182,6
» iodure de potassium...........	181,7
» acide citrique..................	164,2
» nitrate d'ammoniaque...........	134,9
» bichlorure de mercure.........	53,9

L'examen de ce tableau montre :

1° Que si le sublimé corrosif a une action très-marquée pour diminuer la tension de vapeur d'un mélange d'acide cyanhydrique et d'eau, il n'est pas le seul qui présente ce caractère, puisque les six derniers sels inscrits au tableau agissent dans le même sens que lui, quoique à un moindre degré (1).

(1) Nous devons faire remarquer ici que les expériences ont porté sur un

2° Que la plupart des sels examinés exercent u. 'mes, fluence opposée à celle du sublimé corrosif, et qu'ils a: mentent à des degrés divers la tension de vapeur de la solu tion cyanhydrique. Ce résultat, qui pouvait être prév s'explique naturellement par la tendance qu'ont ces s... s'emparer de l'eau du mélange, et à mettre, par cela mêm l'acide cyanhydrique en liberté.

3° Que la faculté d'augmenter ou de diminuer la force élastique de la vapeur du mélange, et par suite d'en avancer ou d'en retarder le point d'ébullition, est un effet composé qui dépend tout à la fois de l'affinité des sels pour l'eau, et de leur action absorbante à l'égard de l'acide cyanhydrique. C'est pour cette raison que certains sels, doués d'une puissante affinité pour l'eau, comme le nitrate de magnésie, le nitrate d'ammoniaque, agissent dans le sens du sublimé corrosif, et diminuent la tension de vapeur de la solution cyanhydrique, tandis que d'autres, qui élèvent à peine le point d'ébullition de l'eau, comme le sulfate de magnésie, l'acétate de plomb, agissent, au contraire, dans le sens opposé, et augmentent la force élastique du mélange dans un très-grand rapport.

4° Que les sels qui produisent le maximum d'effet dans l'un ou l'autre sens sont ceux qui présentent pour les deux liquides les affinités les plus opposées. Le chlorure de calcium, qui a pour l'eau une si grande affinité, en a une très-faible pour l'acide cyanhydrique; aussi occupe-t-il le premier rang du tableau. Le sublimé corrosif, au contraire, n'a, comme on sait, qu'une très-faible affinité pour l'eau, et nous avons reconnu qu'il en avait une très-grande pour l'acide cyanhydrique : il n'y a donc pas lieu de s'étonner qu'il occupe le dernier degré de l'échelle.

---

mélange de 4 volumes d'eau pour 1 volume d'acide cyanhydrique anhydre. Nous avons reconnu depuis qu'en opérant sur des solutions plus riches en acide cyanhydrique, par exemple sur un mélange à volumes égaux des deux liquides, on modifiait, dans quelques cas, le sens de l'effet produit. C'est surtout avec le nitrate d'ammoniaque que le contraste a été sensible.

Séparation de la solution cyanhydrique en deux couches. — L'influence exercée sur la tension de vapeur d'un mélange d'acide cyanhydrique et d'eau n'est pas le seul ... qui mérite d'être observé dans les expériences qui précèdent. Pour trois des sels employés, l'action est allée jusqu'à partager le mélange en deux couches distinctes, la supérieure paraissant formée par de l'acide cyanhydrique que le liquide salin ne pouvait plus retenir en dissolution. Les trois sels qui ont présenté cet effet sont le chlorure de calcium anhydre, le chlorure de magnésium anhydre et le sulfate de manganèse cristallisé.

Il était naturel de penser qu'en opérant sur un mélange plus riche en acide cyanhydrique, on pourrait obtenir le même phénomène de séparation avec d'autres sels : c'est en effet ce qu'a montré l'expérience. Ayant introduit dans un petit tube d'essai un mélange à volumes égaux d'acide cyanhydrique et d'eau, il nous a suffi de l'agiter avec un excès de sel ammoniac, pour en effectuer la séparation en deux couches. Le même résultat a été obtenu, et d'une manière plus marquée encore, avec le sel marin ordinaire et le sucre cristallisé.

Il n'est pas douteux que cet effet ne soit dû, pour la plus grande partie, à la tendance qu'ont les sels à s'emparer de l'eau, et à mettre l'acide cyanhydrique en liberté. C'est un effet analogue à celui qu'obtint autrefois Gay-Lussac, lorsqu'à l'aide du carbonate de potasse employé en excès, il parvint à démontrer la préexistence de l'alcool dans le vin, et à séparer directement ce liquide des mélanges aqueux dans lesquels il se trouvait contenu.

Toutefois, il est facile de reconnaître que, dans le cas actuel, la tendance du sel à s'emparer de l'eau n'est pas la seule cause déterminante du phénomène observé. Comment comprendre, en effet, en se reportant au mélange d'acide cyanhydrique au cinquième, que le mélange se sépare sous l'action du sulfate de manganèse, qui n'est que modéré-

ment soluble dans l'eau, et qui n'élève que très-peu le point d'ébullition de ce liquide (1), tandis qu'il résiste au contraire à l'action du chlorure de strontium dont l'affinité pour l'eau est si considérable? Et si cette différence pouvait dépendre de l'affinité relative des deux sels pour l'acide cyanhydrique, comment concevoir qu'elle ne se révèle pas dans l'action qu'ils exercent sur la force élastique de la vapeur du mélange? Il suffit, en effet, de jeter les yeux sur le tableau précédent pour reconnaître que le sulfate de manganèse qui a partagé le liquide en deux couches donne une tension de vapeur moins considérable que le chlorure de strontium, qui n'a donné lieu à aucune séparation d'acide.

Pour nous rendre compte de cette anomalie, nous avons cru devoir étudier, dans des cas bien comparables, le volume et la composition des couches surnageantes obtenues par différents sels. Les expériences ont porté toutes sur un mélange à volumes égaux d'acide cyanhydrique et d'eau. La quantité, pour chaque expérience, a été de 6 centimètres cubes, correspondant à $2^{gr},094$ d'acide réel, HCy. Nous avons introduit ce mélange dans un petit tube gradué en dixièmes de centimètre cube, et, après y avoir mêlé la substance dont nous voulions étudier l'action, nous avons bouché le tube, agité à plusieurs reprises, et abandonné le liquide au repos pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, la couche supérieure étant nettement rassemblée, nous en avons mesuré très-exactement le volume V, puis nous avons prélevé une fraction v de cette couche; nous en avons déterminé le poids p au milligramme, et nous avons évalué sa richesse en acide cyanhydrique, à l'aide du procédé volumétrique ordinaire au sulfate de cuivre. En rap-

(1) D'après nos expériences, 100 parties d'eau à + 15 degrés dissolvent 78 parties de sulfate de manganèse sec, MnOSO³. En présence d'un excès de sel, la solution saturée bout à + 103 degrés sous la pression ordinaire. Le retard apporté dans le point d'ébullition de l'eau n'est donc que de 3 degrés.

portant au volume V le titre obtenu pour le volume v, nous avons eu le poids de l'acide cyanhydrique anhydre contenu dans la couche totale. Et comme, d'un autre côté, nous connaissions le poids de cette couche, puisqu'il était égal à $\frac{pV}{v}$, il nous a été facile d'obtenir, par différence, la quantité d'eau qui se trouvait mêlée à l'acide anhydre dans la couche supérieure.

Comme moyen de contrôle très-précieux, nous avons cru devoir doser l'acide cyanhydrique dans la solution saline inférieure. Dans la plupart des cas, nous avons obtenu ce dosage directement, en opérant sur une fraction connue du volume total de la solution, et en rapportant à ce volume total le titre que l'essai de dosage avait fourni pour la fraction employée. Dans le cas particulier du sulfate de manganèse, nous n'avons pu pratiquer l'essai par le sulfate de cuivre ammoniacal qu'après avoir précipité le métal par un excès de potasse caustique ; mais, à cela près, le dosage n'a pas présenté plus de difficulté que dans les autres cas.

Les substances que nous avons soumises à l'expérience sont au nombre de cinq, savoir : le chlorure de calcium anhydre, le chlorure de sodium, le sulfate de manganèse cristallisé, le chlorhydrate d'ammoniaque et le sucre candi. Voici le tableau des résultats obtenus.

NATURE ET PROPORTION des substances employées.		VOLUME de la couche surnageante.	POIDS		
			de HCy dans la couche surnageante.	de HO dans la couche surnageante.	de HCy dans la solution saline.
		cc			
Chlorure de calcium anhydre,	excès.	2,7	1,880	»	0,170
» »	0,60.	1,7	0,688	0,841	1,353
Chlorure de sodium,	excès.	2,1	1,316	0,214	0,739
» »	1gr...	1,9	1,182	0,360	0,807
» »	0,60.	1,5	0,869	0,418	1,147
Sulfate de manganèse cristallisé,	excès.	3,5	2,002	0,633	0,093
» »	3gr...	3,3	1,980	0,848	0,115
» »	1gr...	4,1	1,936	1,754	0,164
Chlorhydrate d'ammoniaque,	3gr...	0,8	0,535	0,177	1,477
Sucre candi,	6gr...	1,8	1,133	0,175	0,901

Parmi les conséquences qui découlent de la comparaison de ces nombres, il en est deux très-importantes que nous avons cru devoir mettre en relief dans un nouveau tableau. L'une se rapporte au degré de concentration de la couche surnageante, ou à sa richesse en acide cyanhydrique anhydre : nous l'avons traduite en centièmes du poids total de la couche. L'autre exprime le rapport de la quantité d'acide cyanhydrique existant dans la couche, à la quantité d'acide cyanhydrique mis en expérience. Nous l'avons traduite également en centièmes de l'acide employé.

NATURE ET PROPORTION des substances employées.	DEGRÉ de concentration de la couche surnageante.	RAPPORT en centièmes de HCy de la couche à HCy mis en expérience.
Chlorure de calcium anhydre, excès.	100,0	89,8
» » 0,60.	45,0	32,8
Chlorure de sodium, excès.	85,9	62,8
» » 1gr...	76,6	56,4
» » 0,60.	67,5	41,5
Sulfte de manganèse cristall., excès.	76,0	95,5
» » 3gr...	70,0	94,5
» » 1gr...	52,5	92,5
Chlorhydrate d'ammoniaq., 3gr...	75,0	25,5
Sucre candi, 6gr...	86,6	54,1

On voit d'après cela :

1° Que lorsqu'un mélange d'acide et d'eau se sépare en deux couches sous l'action d'un sel ou d'une substance quelconque, la couche surnageante est loin d'avoir une composition fixe et invariable. Non-seulement le degré de concentration de cette couche varie selon la nature et la proportion du sel employé, mais l'acide cyanhydrique qui s'y trouve contenu forme une fraction excessivement variable de celui qui existait primitivement dans le mélange.

2° Que, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer, les sels qui donnent la couche la plus concentrée ne sont pas ceux qui séparent du mélange la plus grande quantité d'acide cyanhydrique. Il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner les résultats fournis comparativement par le chlorure de calcium anhydre et par le sulfate de manganèse cristallisé.

3° Que le sucre, qui ne sépare guère plus de la moitié de l'acide mis en expérience, donne cependant une couche très-riche en acide cyanhydrique, puisqu'elle en renferme plus des 86 centièmes de son poids.

4° Que le sel marin, qui n'a pour l'eau qu'une affinité assez faible, opère néanmoins, et avec une très-grande facilité, le partage de l'acide cyanhydrique en deux couches. 60 centigrammes de ce sel, ajoutés à 6 centimètres cubes du mélange à volumes égaux, ont suffi pour séparer les 42 centièmes de l'acide sous forme de couche surnageante. Il est vrai que la couche, ainsi séparée, contient près du tiers de son poids d'eau.

5° Que, parmi les sels examinés, le sulfate de manganèse est celui qui présente au plus haut degré la propriété de séparer en deux couches un mélange d'acide cyanhydrique et d'eau. La couche qui se sépare ainsi est beaucoup plus aqueuse que dans le cas du chlorure de calcium, mais elle est beaucoup plus volumineuse, et représente une plus grande quantité de l'acide mis en expérience.

La tendance qu'a le sulfate de manganèse à séparer en deux couches un mélange d'acide cyanhydrique et d'eau est si grande, qu'elle se manifeste même avec l'acide prussique médicinal, qui ne contient, comme on sait, que le dixième de son poids d'acide. Il suffit d'introduire 2 ou 3 centimètres cubes de cet acide médicinal dans un petit tube, et de les agiter avec un excès de sulfate de manganèse en poudre, pour voir se former, en peu d'instants, une couche distincte d'acide cyanhydrique aqueux. Cet effet montre qu'en dehors de la tendance qu'ont les sels à s'emparer de l'eau, il y a à considérer l'aptitude plus ou moins grande de leurs dissolutions à se séparer de l'acide cyanhydrique.

6° Qu'en diminuant progressivement la quantité d'un même sel vis-à-vis d'un même mélange, on diminue, tout à la fois, et la quantité d'acide qui se sépare sous forme de couche surnageante, et le degré de concentration de cette couche.

RÉSUMÉ.

Il résulte de l'ensemble de ces recherches :

I. Que, par son mélange avec l'eau, l'acide cyanhy-

drique donne lieu, tout à la fois, à un abaissement très-notable de température, et à une contraction de volume considérable ; que ces deux effets ont une marche parallèle, et que le maximum, pour l'un comme pour l'autre, correspond à 3 équivalents d'eau pour 1 équivalent d'acide cyanhydrique.

II. Que l'acide cyanhydrique aqueux possède, pour le sublimé corrosif, une affinité de solution très-puissante, qui se manifeste par l'élévation de température au moment du mélange, par le retard apporté dans le point d'ébullition du liquide, et par la grande quantité du sel dissous.

Que cette affinité est assez grande pour transformer le protochlorure de mercure en sublimé corrosif et en mercure métallique, mais qu'elle ne peut se manifester sans la présence de l'eau.

Enfin, qu'il ne se produit, par ce contact, aucune combinaison cyanique spéciale.

III. Que, parmi les sels examinés, il en est quelques-uns qui ont, comme le sublimé corrosif, la faculté de retarder le point d'ébullition de la dissolution cyanhydrique ; mais que le plus grand nombre agissent, au contraire, d'une manière inverse en augmentant la tension de vapeur de cette même dissolution.

Que l'effet produit dans l'un ou l'autre sens est le résultat combiné de l'affinité du sel ajouté, pour l'eau d'une part, et pour l'acide cyanhydrique de l'autre.

Que cette circonstance explique comment certains corps qui ont une grande affinité pour l'eau, comme le nitrate d'ammoniaque, diminuent la tension de vapeur du mélange cyanhydrique, tandis que d'autres, qui n'ont pour l'eau qu'une affinité excessivement faible, comme l'acétate de plomb, augmentent, au contraire, la tension de vapeur de ce même mélange.

IV. Que, dans certains cas, l'action exercée sur la disso-

lution peut aller jusqu'à séparer l'acide cyanhydrique sous forme de couche surnageante.

Que cette couche peut renfermer des proportions très-variables d'eau et d'acide.

Enfin, que la quantité d'acide ainsi séparée n'est nullement en rapport avec l'affinité du sel ajouté pour l'eau.

NOTE
sur les formes cristallines et sur les propriétés optiques biréfringentes du castor et du pétalite ;

PAR M. DES CLOIZEAUX.

M. G. Rose a fait voir, il y a quelques années (*Poggendorff's Annalen*, vol. LXXIX, année 1850), que le *castor* de l'île d'Elbe, décrit par M. Breithaupt comme une nouvelle espèce minérale, devait être réuni au pétalite dont il possède les deux clivages principaux, avec une densité un peu moindre et une composition chimique à peine différente. Seulement, l'imperfection et la rareté des échantillons connus jusqu'ici n'avaient pas encore permis de décider quel était leur type cristallin. L'opinion la plus généralement admise était que le pétalite appartenait au système du prisme doublement oblique, tandis que d'après M. Breithaupt le castor présentait la symétrie propre au prisme rhomboïdal oblique.

Grâce à l'obligeance de M. Sæmann, j'ai eu récemment l'occasion d'examiner un certain nombre de cristaux de castor de l'île d'Elbe, et je suis parvenu à déterminer exactement leurs formes cristallines et leurs propriétés optiques biréfringentes. Les résultats que j'ai obtenus sur ces cristaux et ceux que m'a fournis le pétalite d'Ütö confirment pleinement la réunion proposée par M. G. Rose, tout en main-

tenant l'exactitude de la remarque cristallographique faite par M. Breithaupt. Ils montrent de plus une relation curieuse et assez inattendue entre le pétalite et le triphane, ces deux substances restant d'ailleurs des espèces parfaitement distinctes.

On peut choisir, pour forme primitive du castor et du pétalite, un prisme rhomboïdal oblique de 86° 20′. Le tableau comparatif suivant montre en regard les angles calculés, les angles observés et les angles correspondants du triphane.

CASTOR ET PÉTALITE.		TRIPHANE.
Angles calculés.	Angles observés.	Angles calculés
$mm = 86°20'$	87° à 87°30'	87°
* $mg^1 = 136°50'$	136°30' à 137°	136°30'
$mh^1 = 133°10'$	"	133°30'
$g^1g^3 = 154°52'$	155° environ	"
$g^3g^3 = 50°15'$ sur h^1	50° à 50°30'	"
$po^1 = 154°26'$	154°40' à 155°4'	"
$po^{\frac{3}{4}} = 149°7'$	148°55' à 149°10'	"
* $po^{\frac{1}{2}} = 141°23'$	141°23' (*fig.* 1) 141°44' (*fig.* 3) (1) 141°30' pétalite	"
* $ph^1 = 112°26'$	112°26' moyenne	110°20'
$o^1o^{\frac{1}{2}} = 166°57'$	167°30' environ	"
$o^{\frac{1}{2}}h^1 = 151°3'$	151° à 151°11'	"
$pa^{\frac{5}{9}}$ adjac. $= 117°27'$	117°30' à 118° pétalite	"
$o^{\frac{1}{2}}a^{\frac{5}{9}} = 101°10'$ sur h^1	100°30' à 101° pétalite	"
p : arète $\frac{x}{x} = 113°5'$	113° environ	"
$pa^{\frac{1}{4}}$ adjac. $= 90°23'$	90° environ	"
$pe^{\frac{1}{2}} = 126°2'$	126° à 127°	130°
$e^{\frac{1}{2}}g^1 = 143°58'$	"	140°
$pg^1 = 90°$	90°	90°
pm antér. $= 105°8'$	105°	103°50'
pm postér. $= 74°52'$	75°	76°10'
pg^3 antér. $= 99°19'$	98° à 100°	"
px adjac. $= 99°37'$	99° à 100°	"
$g^1x = 154°46'$	"	"
xx adjac. $= 50°28'$	50° environ	"
$o^{\frac{1}{2}}m$ antér. $= 126°46'$	127° environ	"
$e^{\frac{1}{2}}m$ antér. $= 138°1'$	"	"
xm adjac. $= 149°47'$	"	"
Angle plan de la base $= 81°50'58''$	"	83°19'38''
Angle plan des faces latérales $= 106°45'26''$	"	105°2'45''
$b : h :: 1000 : 487,099$	"	1000 : 422,44
$D = 655,067$, $d = 755,570$.	"	$D = 664,756$, $d = 747$,
$x = \left(b^{\frac{1}{2}} d^{\frac{1}{6}} g^1\right)$	"	"

(1) Les cristaux représentés *fig.* 1 et *fig.* 3, quoique possédant des faces p e
unies et brillantes, m'ont donné pour l'incidence $po^{\frac{1}{2}}$ des mesures assez différen
En adoptant le nombre 141°23' trouvé sur le plus gros cristal (*fig.* 1) comme l'
des données fondamentales, on a l'avantage d'obtenir des incidences calculées
voisines de l'observation que si l'on prenait 141°44', fourni par le cristal *fig.* 3

Les formes les plus habituelles et les plus développées dans le castor sont : p, $o^{\frac{1}{2}}$, $a^{\frac{1}{4}}$, m, g^1; les cristaux sont ordinairement aplatis suivant g^1. J'ai observé les combinaisons : $m h^1 g^3 g^1 p o^{\frac{3}{4}} o^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{4}} e^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 1, *Pl. II*); $m g^1 p o^{\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 2); $g^3 p o^1 o^{\frac{1}{2}}$ (*fig.* 3); $g^3 p o^{\frac{1}{2}} x$ (*fig.* 4); $g^3 p a^{\frac{1}{4}}$ (*fig* 5). Les faces de la zone $p o^{\frac{1}{2}} h^1$ sont seules unies et miroitantes; toutes les autres sont fortement cannelées et comme corrodées. Le castor présente un clivage facile, d'aspect nacré, suivant la base p, et un clivage assez facile, d'aspect vitreux, suivant $o^{\frac{1}{2}}$. Outre ces deux clivages, le pétalite m'en a offert un troisième, difficile, à éclat vitreux, suivant une direction dont la position cristallographique ne peut être exprimée que par le symbole compliqué $a^{\frac{6}{9}}$; la modification simple $a^{\frac{1}{2}}$, qui s'en rapproche le plus, ferait avec la base p un angle de 113° 5', qui est beaucoup trop éloigné de la mesure directe. La densité du castor varie de 2,397 à 2,405, d'après M. Damour; mais celle du pétalite offre des variations beaucoup plus considérables, et qui semblent faire croire qu'on doit regarder le pétalite ordinaire d'Utö comme un mélange, en proportions variables, de castor (pétalite pur), de quartz et de minéraux feldspathiques. M. Damour a en effet trouvé : 2,412; 2,420; 2,465 sur des morceaux d'Utö de diverses grosseurs; 2,448; 2,583 sur deux fragments du même échantillon; 2,558 à 2,562 sur de petits grains passés au tamis.

Dans le castor, le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie, ainsi que leur bissectrice aiguë *positive*. La double réfraction est énergique. La dispersion des axes optiques est très-faible; cependant les bordures des hyperboles annoncent bien $\rho < \nu$ comme la mesure de l'écartement. La dispersion croisée, quoique indiquée par la différence d'orientation des plans dans

lesquels s'ouvrent les axes correspondant aux différentes couleurs du spectre, ne produit pas de dissymétrie appréciable sur les couleurs des anneaux vus dans l'huile.

J'ai trouvé, pour les constantes optiques du castor, les nombres suivants :

Le plan des axes rouges fait des angles d'environ............	92°.30′ avec une normale à p.
	53.53 avec une normale à $o^{\frac{1}{2}}$.
	24.56 avec une normale à h^1 antérieur.
Le plan des axes bleus fait des angles d'environ............	93. 4 avec une normale à p.
	54.27 avec une normale à $o^{\frac{1}{2}}$.
	25.30 avec une normale à h^1 antérieur.

L'écartement apparent des axes optiques dans l'huile (1) et l'écartement réel qu'on en déduit, à l'aide de l'indice moyen mesuré sur un prisme dont l'arête réfringente était à très-peu près perpendiculaire au plan des axes, sont :

$2H = 86°.27'.30''$ $2V = 83°.30'$ $\beta = 1,5078$ rayons rouges.
$2H = 86.30.30$ $2V = 83.34$ $\beta = 1,5096$ rayons jaunes (alcool salé).
$2H = 86.42.00$ $2V = 83.52$ $\beta = 1,5180$ rayons jaunes.

Le castor, par son homogénéité et sa transparence parfaite en lames minces, se prête beaucoup mieux à des observations optiques rigoureuses que le pétalite d'Utö, toujours plus ou moins laiteux, et souvent composé de lames enchevêtrées irrégulièrement. J'ai cependant pu constater sur cette dernière variété : que le plan des axes optiques est, comme dans le castor, presque exactement parallèle au clivage facile à éclat nacré; que la bissectrice aiguë *positive* est parallèle à l'arête d'intersection de ce clivage et du clivage vitreux correspondant à $o^{\frac{1}{2}}$; que l'écartement appa-

(1) L'indice de l'huile employée était :
$n = 1,466$ rayons rouges; 1,468 rayons jaunes; 1,478 rayons bleus.

rent des axes optiques dans l'huile est

$$2H = 86^\circ 24' \text{ rayons rouges}, \quad 86^\circ 28' \text{ rayons jaunes}, \quad 86^\circ 43' \text{ rayons bleus},$$

et que leur dispersion propre, ainsi que la dispersion *croisée*, est à peine appréciable par les couleurs des anneaux. Il y a donc identité complète entre les caractères optiques du pétalite et du castor. Quant à la composition des deux variétés, elle ne présente que des différences très-minimes, et l'examen au spectroscope accuse même, dans le castor, la présence de la soude qui avait échappé à l'analyse. Les résultats numériques que M. Rammelsberg a obtenus en analysant le pétalite d'Utö sont presque identiques à ceux que le castor de l'île d'Elbe a fournis à Plattner; leur interprétation a seule donné lieu à quelques divergences, et tandis que MM. G. Rose et Rammelsberg proposent d'adopter, entre les quantités d'oxygène des éléments constituants du pétalite, les rapports $\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si} :: 1 : 4 : 18$, Plattner admet pour le castor $1 : 6 : 27$.

Or, si l'on jette les yeux sur le tableau des incidences, on voit que dans les trois zones dont les axes sont respectivement parallèles à l'axe vertical, à la diagonale horizontale D et à la diagonale inclinée *d* de la base du prisme primitif, le castor et le triphane possèdent des formes semblables, et dont les angles correspondants ont des valeurs très-rapprochées : ils sont donc *géométriquement* isomorphes. Seulement, on a trouvé, dans chacun de ces minéraux, un certain nombre de modifications qui n'ont pas encore été rencontrées dans l'autre, et ils présentent dans la direction de leurs clivages, dans leurs densités, et dans leurs propriétés optiques biréfringentes des différences aussi tranchées que dans leur constitution chimique (1). Quoi qu'il en soit, l'isomorphisme géométrique que je viens de signaler

(1) *Voir* mon *Manuel de Minéralogie*, t. Ier, p. 351.

entre le castor et le triphane, pour lequel on admet les rapports $\dot{Li} : \ddot{\ddot{Al}} : \ddot{Si} :: 1 : 4 : 10$, me semble prouver que dans le castor et le pétalite ces rapports sont en réalité $1 : 4 : 20$, ce qui ramène à l'ancienne formule de Berzélius, $\dot{Li}^3, \ddot{\ddot{Al}}^4 \ddot{Si}^{30}$.

SUR LA CONDENSATION DES VAPEURS A LA SURFACE DES CORPS SOLIDES;

PAR M. MAGNUS (1).

Dans un travail antérieur j'ai observé qu'une pile thermo-électrique s'échauffe lorsque arrive sur elle un courant d'air humide ayant la même température, et qu'elle se refroidit sous l'influence d'un courant d'air sec. Ce phénomène ne me semble pouvoir s'expliquer qu'en admettant que la surface de la pile condense les vapeurs de l'air humide et s'échauffe par la chaleur que dégage cette condensation, et que l'air sec fait évaporer l'humidité ainsi condensée. L'observation peut se faire également bien avec une pile enduite de noir de fumée et avec une pile dont les surfaces sont restées à l'état métallique. On sait depuis longtemps que les substances pulvérulentes condensent la vapeur d'eau et les vapeurs, et MM. Jamin et A. Bertrand ont cherché à mesurer cette propriété. J'ai moi-même constaté la condensation de l'acide sulfureux à la surface du verre (2), mais il m'a semblé surprenant qu'une surface métallique pût absorber de la vapeur au point de s'échauffer sensiblement, et le phénomène m'a paru digne d'une étude suivie.

Comme les métaux qu'on emploie ordinairement à la construction des piles thermo-électriques ont, à cause de

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CXXI, p. 174; janvier 1864.

(2) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIV, p. 344.

leur structure cristalline, une certaine porosité, on pouvait craindre que cette porosité ne fût la cause des phénomènes. Mais en recouvrant la pile d'une mince feuille de platine, et dirigeant sur cette feuille un courant d'air alternativement sec et humide, j'observai encore les mêmes phénomènes, avec une moindre intensité il est vrai. La chaleur dégagée par la vapeur condensée d'un côté du platine était donc suffisante pour échauffer sensiblement l'autre côté.

La propriété connue du platine, de déterminer la combinaison des gaz, ne pouvait être la cause des phénomènes, car on reconnut bientôt que d'autres métaux, substitués au platine, produisaient un échauffement analogue.

Pour être entièrement sûr que l'air n'arrivait pas au contact de la pile et que l'échauffement venait bien de la plaque métallique, on fit usage de l'appareil suivant.

La plaque à étudier, *pp* (*fig.* 1, *Pl. II*), fut placée sur le bord parfaitement plan d'un tube vertical RR de 150 millimètres de longueur sur 35 millimètres de diamètre, et la pile fut immédiatement posée sur la plaque. Un ressort *xx* servit à l'y appuyer fortement. Tout le système fut enfin recouvert d'une cloche de verre NN, reposant elle-même sur une plaque de verre MM, qui livrait passage au tube RR. Les plaques étudiées étaient parfaitement planes. Lorsqu'elles n'étaient pas assez larges pour fermer le tube RR, on posait d'abord sur ce tube une plaque de verre percée d'une ouverture un peu plus grande que la section de la pile.

Le courant d'air d'un soufflet ordinaire était amené par le tube de caoutchouc *fg* dans un tube de verre *gg*, placé verticalement dans l'axe du tube RR et se terminant à 40 millimètres au-dessous de la plaque. Pour dessécher l'air et le rendre humide à volonté, on l'obligeait, par un jeu de robinets facile à imaginer, à traverser un tube à chlorure de calcium, ou un tube rempli de fragments de verre mouillés; on pouvait aussi faire arriver directement dans le tube *gg*

l'air de l'atmosphère extérieure. Les tubes qui servaient à établir ces diverses communications étaient plongés dans un bain d'eau, afin d'être maintenus à une température constante.

Pour assurer l'identité de température du courant d'air et de la pile, on fit, dans les premières expériences, passer le courant à travers un long serpentin de cuivre, plongé dans un vase rempli d'eau à la température de la pile. Mais on reconnut bientôt qu'il était nécessaire de maintenir le laboratoire tout entier à une température aussi voisine que possible de celle de la pile. La température de la saison exigeant que le laboratoire fût chauffé, on y fit du feu le soir, et on ne fit les expériences que le lendemain matin, lorsque la température fut devenue bien uniforme. Cette précaution rendit superflu le bain d'eau où étaient plongés les divers tubes de communication.

La pile qui a servi le plus souvent à ces expériences se composait de 56 couples de barreaux d'antimoine et de bismuth d'un si petit diamètre, que la section de la pile entière n'excédait pas 13 millimètres carrés. On s'est aussi servi d'une autre pile de 28 couples, dans laquelle chaque barreau avait 3 millimètres carrés de section. Les deux piles ont donné exactement les mêmes résultats. On doit ajouter que les extrémités des barreaux des deux piles n'étaient pas effilées en pointe; elles étaient plates et contenues à peu près dans le même plan, de façon que le plus grand nombre des barreaux, sinon la totalité, touchait les plaques soumises à l'expérience.

Pour observer le courant thermo-électrique qui accusait l'échauffement des plaques, on s'est servi d'un galvanomètre à réflexion, portant deux barreaux aimantés disposés comme un système astatique. De temps à autre on a aussi employé un galvanomètre à aiguilles astatiques très-sensible. Quelquefois enfin on a introduit les deux galvanomètres à la suite l'un de l'autre dans le circuit thermo-élec-

trique. Un degré du galvanomètre à aiguilles correspondait alors à 12 millimètres de l'échelle du galvanomètre à miroir. Si l'on faisait arriver directement sur la pile un courant de l'air du laboratoire, on n'observait aucun effet lorsque la température du laboratoire et celle de la pile étaient identiques. Cette expérience pouvait même servir à reconnaître si l'égalité des températures avait lieu. Si l'on chargeait d'humidité le courant d'air, son effet direct sur les plaques était si fort, que la déviation du galvanomètre à réflexion ne pouvait s'observer sur son échelle. On obtenait un effet contraire et tout aussi fort si on faisait passer le courant d'air sur des matières desséchantes avant de le faire arriver sur la pile.

La déviation du galvanomètre était diminuée lorsqu'une plaque solide était interposée entre la pile et le courant d'air; elle dépendait alors de la nature, de l'épaisseur et de l'étendue des plaques. Mais toutes les plaques qu'on a pu essayer ont manifesté un effet sensible, les plaques polies aussi bien que les plaques à surface raboteuse, même les plaques enduites d'un vernis. Une plaque de laiton de $2^{mm},5$ d'épaisseur a donné une déviation de plus de 50 divisions de l'échelle sous l'influence d'un courant d'air humide. Si l'on prolongeait quelque temps l'action du courant d'air sec ou humide sur cette plaque, l'aiguille galvanométrique revenait peu à peu à sa position primitive d'équilibre. Lorsque la température du laboratoire était peu élevée, la température de la plaque ne s'élevait pas beaucoup sous l'influence de l'air humide, cet air ne contenant qu'une faible quantité de vapeur d'eau; mais l'arrivée d'un courant d'air sec produisait alors en sens opposé une déviation considérable du galvanomètre.

Les plaques de verre se sont comportées comme les plaques métalliques, La déviation a été particulièrement considérable lorsqu'on s'est servi d'une mince plaque de verre, du genre de celles qu'on emploie pour la construction des

piles de glaces polarisantes et pour les observations au microscope. Des plaques de quartz, de gypse, de mica, de sel gemme, d'alun, ont montré les mêmes phénomènes.

On a encore obtenu les mêmes effets avec des plaques de bois, de carton et d'autres substances organiques, telles que le caoutchouc, vulcanisé ou non, la gutta-percha, le cuir graissé ou non graissé, l'ivoire, etc. Des plaques de paraffine, de cire ou d'acide stéarique de $2^{mm},5$ d'épaisseur ont donné des déviations de plus de 100 divisions de l'échelle sous l'influence d'un courant d'air humide.

Le cuir non graissé, le carton, le bois en lames très-minces, l'ivoire, la gutta-percha et quelques autres corps ont donné lieu à des déviations plus considérables que celles qui résultaient de l'arrivée directe de l'air humide ou sec sur la pile. Ces substances condensaient sans doute une beaucoup plus grande quantité d'humidité que la surface de la pile; de là la supériorité de leur action.

L'épaisseur des plaques ne doit évidemment pas excéder une certaine limite si l'on veut avoir un effet observable; mais les expériences autorisent la conclusion générale que *tous les corps, de quelque nature qu'ils soient, s'échauffent s'il arrive à leur surface de l'air plus humide que l'air ambiant, et se refroidissent s'il leur arrive de l'air plus sec.*

La grandeur du réchauffement et du refroidissement qui accompagnaient dans ces expériences les changements d'état hygrométrique de l'air ont fait présumer qu'il serait possible de les constater à l'aide du thermomètre à air. On s'est servi à cet effet d'un thermomètre différentiel AB (*fig.* 2), dont chaque boule était placée au centre d'une cloche tubulée C et D qui le protégeait contre tout refroidissement accidentel. L'air était introduit par les tubes recourbés représentés sur la figure et s'échappait par un intervalle laissé entre les branches du thermomètre et les plaques de liége *k* qui fermaient les cloches à la partie inférieure. Un courant de l'air du labo-

ratoire ne produisait aucun effet sur le thermomètre. Mais si l'air était desséché, il refroidissait la boule qu'il venait rencontrer; s'il était chargé d'humidité, il l'échauffait; les variations de niveau du liquide contenu dans les deux branches du thermomètre allaient jusqu'à 4 ou 6 millimètres. Lorsque le courant d'air sec ou humide était continué un temps assez long, la température primitive du thermomètre finissait par se rétablir. Lorsque la boule du thermomètre qui recevait le courant d'air était enduite de noir de fumée, le déplacement du liquide thermométrique atteignait 8 à 10 millimètres.

On a obtenu un résultat semblable en dirigeant un courant d'air sur le réservoir d'un thermomètre à mercure disposé dans l'intérieur d'un tube à trois branches, comme l'indique la *fig.* 3. Le courant d'air arrivait par la branche B. La différence des températures accusées par le thermomètre dans un courant d'air sec et dans un courant d'air humide a été de deux à trois dixièmes de degré centigrade. Elle s'est élevée à six dixièmes de degré avec un réservoir thermométrique recouvert de noir de fumée.

Ces expériences donnent quelque idée des variations de température de la surface des corps, mais elles ne permettent pas de les mesurer; car les effets observés doivent dépendre de l'épaisseur et de l'étendue du corps dont la surface reçoit le courant d'air, ainsi que de la rapidité avec laquelle la chaleur s'y propage.

Cette rapidité paraît toujours être très-grande, car au bout de très-peu de temps les changements de température qui s'étaient produits à la surface des plaques, et qui étaient certainement fort peu considérables, étaient rendus sensibles sur l'instrument thermométrique.

Avec une plaque de sel gemme, ou, en général, d'une substance diathermane, l'échauffement de la pile devait être instantané. Mais dans les métaux la chaleur ne pouvait se propager que par voie de conductibilité, et la prompti-

tude de l'effet était vraiment surprenante; elle l'était plus encore dans le cas du bois et des autres substances peu conductrices. C'est pourquoi il a paru utile de chercher à obtenir quelques données sur cette vitesse de propagation de la chaleur; les expériences qu'on a faites dans ce but ont eu encore l'utilité de montrer que les résultats observés n'étaient pas dus à l'action perturbatrice de quelque cause accidentelle qui aurait passé inaperçue.

On s'est servi pour ces expériences d'une caisse cubique en bois HK (*fig.* 4), de 30 centimètres de côté, dont la paroi présentait une ouverture circulaire *ss* de 10 centimètres de diamètre. A l'aide de vis ou de toute autre manière, on fixait devant cette ouverture la plaque où l'on voulait observer la propagation de la chaleur. Une pile thermo-électrique était placée dans la caisse : l'une de ses extrémités était recouverte d'une capsule de laiton *i*; l'autre était appuyée, par un ressort semblable à celui qui a été décrit plus haut, contre la plaque *pp*, de manière à se trouver au centre de l'ouverture circulaire.

La caisse était entièrement fermée, sauf deux petites ouvertures par où sortaient les fils qui faisaient communiquer la pile avec le galvanomètre. En dehors de la caisse, à 60 millimètres de distance, on plaçait une flamme de manière qu'elle se trouvât en face de la plaque à étudier, sur le prolongement de l'axe de la pile. Le système entier de la caisse et de la flamme était renfermé dans une grande boîte de carton, percée d'une ouverture immédiatement au-dessus de la flamme. On évitait ainsi les oscillations qu'aurait pu produire un mouvement accidentel de l'air du laboratoire. On attendait d'abord que la température de la pile fût devenue constante, ce qui était accusé par l'immobilité de l'aiguille du galvanomètre; puis on allumait la flamme, on refermait la grande boîte de carton et, au moyen d'une lunette, on observait la marche du galvanomètre.

On a d'abord essayé une plaque de cuivre de $1^{mm},5$ d'épaisseur. La déviation commençait aussitôt que la flamme était allumée, ou, du moins, au bout d'un intervalle presque insensible. On a ensuite appliqué les unes sur les autres huit plaques semblables, de manière que l'épaisseur totale fût de 12 millimètres. La déviation a commencé au bout d'une minute. Après dix minutes on a éteint la flamme. La déviation du galvanomètre a continué d'augmenter pendant les dix minutes suivantes, puis elle est entrée en décroissance.

Ces plaques ont ensuite été disposées, comme il est représenté *fig.* 4, de manière que la distance de deux plaques consécutives fût de 15 millimètres, et que la distance de la plaque extrême à la flamme fût de 25 millimètres; dans ces conditions, la déviation a commencé un peu plus d'une minute après que la flamme a été allumée. Au bout de dix minutes la déviation était beaucoup plus faible que dans l'expérience précédente; mais elle a continué à s'accroître encore pendant une demi-heure, la flamme ayant été éteinte à ce moment.

Des plaques de bois se sont comportées à la manière des plaques de cuivre. Avec une planche de buis de 27 millimètres d'épaisseur, la déviation du galvanomètre a commencé deux minutes après l'instant où la flamme a été allumée. Au bout de neuf minutes, elle était de 750 divisions de l'échelle. La flamme ayant été éteinte à ce moment, la déviation a augmenté encore de 40 divisions pendant les trois minutes suivantes, et a fini par devenir si grande, qu'il a été impossible de l'observer. Après une heure, elle était encore de 200 divisions.

Même au travers d'une planche de buis de 65 millimètres d'épaisseur, la propagation de la chaleur était encore très-facile à constater. La déviation commençait huit minutes après que la flamme était allumée, et n'était que de 28 divisions au bout de dix minutes; la flamme étant alors

éteinte, la déviation augmentait encore pendant une demi-heure et finissait par atteindre 290 divisions.

Ce passage de la chaleur à travers des plaques solides a pu d'ailleurs s'observer à l'aide du thermomètre à air aussi bien qu'à l'aide de la pile thermo-électrique. Dans une grande boîte en carton, on a placé une cloison percée d'une ouverture, et devant l'ouverture on a fixé deux minces plaques de laiton séparées l'une de l'autre par un intervalle de 15 millimètres. A 60 millimètres de l'une des plaques, on a placé la flamme, et de l'autre côté un thermomètre différentiel à air, en ayant soin que la boule noircie fût très-voisine de la seconde plaque, sans la toucher toutefois. On s'est d'ailleurs servi d'une lunette pour l'observation du thermomètre.

L'échauffement a été sensible peu de temps après que la flamme a été allumée, et le déplacement total du liquide a été d'environ 4 millimètres. On voit par là que les doubles écrans, si souvent employés depuis Melloni, ne peuvent être considérés comme une protection efficace qu'à de basses températures, et lorsque, comme dans la plupart des expériences thermo-électriques, la source de chaleur est si éloignée, qu'elle n'envoie aux écrans qu'une très-faible quantité de chaleur.

Dans la théorie analytique de la chaleur, la variation de la température d'un point soumis à l'influence d'une source de chaleur constante est considérée comme une fonction de la distance de la source et du temps pendant lequel cette source a agi. On donne les moyens de déterminer numériquement cette variation de température, mais cette détermination est toujours celle du rapport à la variation de température qui a lieu dans une autre substance, dans des circonstances semblables. La mesure absolue du temps qui est nécessaire pour qu'un point arrive à une température donnée est généralement laissée de côté. Fourier a seulement proposé, après la publication de sa *Théorie de la*

chaleur (1), de déterminer la conductibilité des plaques minces, en les posant sur un support à température constante et mesurant le temps nécessaire pour qu'un *thermomètre de contact* (formé d'une masse de mercure où plonge un thermomètre très-sensible), préalablement échauffé et appliqué sur la deuxième surface des plaques, éprouve une variation donnée de température. Dans cette méthode, on mesure bien directement la durée d'un refroidissement donné, mais personne, à ma connaissance, ne s'en est servi depuis Fourier; et Fourier lui-même, qui n'a fait qu'un très-petit nombre d'expériences, n'en a pas fait connaître les résultats numériques.

Les expériences qu'on vient de décrire ne fournissent aucun élément nouveau à la théorie de la chaleur. Elles ne se prêtent pas non plus à la mesure des temps qui sont nécessaires pour échauffer diverses plaques d'un même nombre de degrés. Il faudrait d'abord que le degré de sensibilité du thermoscope employé fût absolument invariable, ce qui est presque impossible à réaliser, et on rencontrerait bien d'autres difficultés encore. Mais en dehors de toute mesure précise, il est très-surprenant que la faible quantité de chaleur qu'une bougie envoie à une plaque de cuivre distante de 60 millimètres soit sensible au bout d'une minute, au travers de huit plaques de 1 millimètre d'épaisseur, séparées par des intervalles de 15 millimètres.

Si l'on récapitule l'ensemble de ces recherches, on voit que les corps les plus différents, d'origine organique ou inorganique, comme la cire, la paraffine, le verre, le quartz, le mica, le gypse, les sels, les métaux polis ou dépolis, ou même vernis, condensent à leur surface la vapeur d'eau de l'air qui les entoure, et qui est avec eux en équilibre de température, en s'échauffant par cette condensation, et qu'une partie de cette humidité condensée s'évapore avec

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVII, p. 291.

refroidissement lorsque l'état hygrométrique de l'air ambiant vient à s'abaisser.

On obtiendrait des résultats tout semblables avec les vapeurs d'alcool, d'éther ou d'autres liquides.

On peut donc dire d'une manière générale que *les vapeurs les plus diverses se condensent à la surface des corps solides dans des proportions suffisantes pour déterminer des variations sensibles de température.*

Il en résulte qu'*à tout instant la surface des corps est recouverte d'une couche de vapeur condensée, qui s'accroît et qui diminue avec l'humidité de l'atmosphère.* Sans aucun doute, cette couche de vapeur influe sur un grand nombre de phénomènes.

NOTE
sur la coloration de la flamme de l'hydrogène par le phosphore et ses composés. Spectre du phosphore;

PAR MM. PAUL CHRISTOFLE ET F. BEILSTEIN.

M. Wöhler a le premier et depuis longtemps (1) signalé que l'acide phosphoreux communiquait à la flamme de l'hydrogène une belle coloration verte, et qu'il suffisait d'une très-petite quantité de ce corps pour produire ce phénomène.

Depuis, M. Dusart (2) a développé ces expériences en les étendant au phosphore, et M. Blondlot (3), se fondant sur ces faits, a donné différentes méthodes pour la recherche toxicologique du phosphore.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXXIX, p. 251 (1841).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIII, p. 1126.

(3) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. LV, p. 25.

Nous avons repris ce travail et, au moyen de l'analyse spectrale, nous sommes arrivés à des résultats d'une très-grande précision.

Nous avons pris un ballon d'une capacité d'un litre environ, et muni d'un tube à dégagement, à l'extrémité duquel nous avons fixé un pointe en platine. Nous avons produit dans ce ballon un dégagement d'hydrogène, et, après nous être assurés que cette flamme ne produisait aucune raie dans l'appareil spectral, nous avons introduit une quantité de phosphore à peu près équivalente à celle qui se trouve au bout d'une allumette. L'intérieur de la flamme a pris presque immédiatement cette belle coloration vert émeraude dont il a été parlé plus haut.

Nous avons approché cette flamme de l'appareil de MM. Kirchhoff et Bunsen, et nous avons vu apparaître, à gauche de la raie du sodium, deux raies vertes magnifiques, plus une troisième, un peu moins visible, entre les deux premières et celle du sodium.

Nous donnons (*Pl. III*) le spectre que nous avons observé : les deux raies α et β ont à peu près la même intensité, la raie γ est la plus faible, la raie α est la plus forte. Nous donnons aussi les cinq raies vertes du baryum, parce que deux de ces raies présentent une grande analogie avec celles du phosphore. D'abord les raies Phβ et Baδ correspondent parfaitement, et les raies Phα et Baγ ne sont séparées que par deux divisions. Nous avons répété un grand nombre de fois ces expériences, tant avec le phosphore ordinaire qu'avec le phosphore rouge, et nous sommes chaque fois arrivés à un résultat identique.

Le même phénomène se produit avec les acides phosphoreux et hypophosphoreux.

On voit, d'après la sensibilité extrême de cette réaction, et les résultats certains qu'elle permet de constater, tout le parti qu'on peut tirer de ce procédé pour la recherche du phosphore dans les cas d'empoisonnement.

Dans le Mémoire signalé plus haut, M. Dusart annonce que l'odeur particulière de l'hydrogène obtenu par le fer, ainsi que la coloration verte de cette flamme, tiennent uniquement à la présence du phosphore. Des recherches entreprises dans ce moment au laboratoire de Göttingen tendent à prouver que cette odeur est due à la formation d'un hydrocarbure.

Quant à la cause de la coloration de la flamme, nos propres expériences nous ont donné les mêmes résultats que M. Dusart.

Nous avons pris du fil de fer qui est regardé comme ne contenant pas de phosphore; nous l'avons introduit dans un appareil semblable à celui que nous avons décrit plus haut, et, pour éviter toute coloration pouvant provenir de l'acide chlorhydrique, nous avons attaqué le fer par l'acide sulfurique. La flamme de l'hydrogène ainsi obtenu a pris immédiatement la couleur verte ci-dessus mentionnée, et, approchée de l'appareil spectral, elle nous a donné exactement les mêmes raies que nous avions observées pour le phosphore. Nous avons pris aussi du fer chimiquement pur, réduit de l'oxalate par l'hydrogène, et, après l'avoir attaqué par l'acide sulfurique, nous n'avons obtenu qu'une flamme parfaitement incolore et ne produisant aucune raie dans le spectre.

Il est à remarquer que le phosphure de fer, préparé soit en fondant le métal avec un mélange d'os calcinés, de charbon et de sable, soit en attaquant directement le fer par le phosphore, ne dégage pas d'hydrogène. Ici le fer est complétement rendu passif. Mais dans l'autre cas, comme le phosphore se trouve en quantité relativement beaucoup moindre, à la faveur de l'excès de fer le phosphore se volatilise. Nous fondant sur cette remarque, nous avons introduit du phosphure de fer, préparé par l'une des méthodes dont nous venons de parler, dans un ballon dégageant de l'hydrogène produit par le zinc, en ayant eu toutefois le soin

d'éprouver la flamme avant d'introduire le phosphure de fer. Nous avons obtenu ainsi la coloration verte et les trois raies caractéristiques du phosphore.

Ce fait paraît analogue à celui qu'on observe avec l'antimoniure de fer, qui ne dégage pas d'hydrogène, mais qui, introduit dans un ballon dégageant ce gaz, produit de l'hydrogène assez riche en antimoine, ainsi que cela résulte d'un travail que l'un de nous publiera prochainement.

Avant de terminer nous ferons remarquer que, vu la quantité sensible de phosphore entraîné par l'hydrogène lorsqu'on attaque le fer par un acide, il serait utile d'éviter cette perte dans les analyses.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LE CUIVRE;

PAR MM. E. MILLON ET A. COMMAILLE.

L'état d'avancement général où la Chimie est parvenue ne repose pas sur un progrès uniforme de toutes ses parties. La plupart des investigateurs qui en augmentent le domaine travaillent volontiers suivant leur inspiration propre et rompent sans façon les rangs pour se porter en avant sur quelque point librement choisi par eux. Il en résulte que la Chimie n'a pas du tout le cachet définitif et régulier de plusieurs grandes œuvres scientifiques; quel que soit le chapitre qu'on y ouvre, on est à peu près sûr de trouver un motif d'étude, une lacune à remplir.

Chaque esprit, suivant sa tournure, saisit quelque côté, et, selon ses forces, y pénètre plus ou moins profondément; l'irrégularité même de l'édifice est un des attraits qu'on éprouve à y entrer. Le sentiment que nous exprimons nous a été inspiré surtout à la lecture attentive des faits qui concernent le cuivre; d'autre part, quelques particularités

nous avaient frappés dans la réaction de ce métal, et c'est ainsi que nous nous sommes engagés dans un travail de révision, sans doute très-circonscrit, mais dirigé sur plusieurs parties essentielles et d'où sortira facilement une révision plus générale.

De l'histoire chimique de ce métal nous examinerons successivement :

1° La purification ;

2° Le dosage ;

3° L'équivalent ;

4° La production des protosels et du protochlorure en particulier ;

5° L'action réciproque de ces mêmes protosels et des sels d'argent en présence de l'ammoniaque ;

6° La composition du protoxyde ;

7° La composition des sulfites ;

8° La réduction du bichlorure de platine par le protochlorure de cuivre, à la faveur de l'ammoniaque.

§ I. — *Purification du cuivre.*

On trouve presque toujours du fer dans le cuivre métallique et les sels de cuivre sont rarement exempts d'un peu de sel ferrique. C'est même, dans la plupart des cas, à la présence du fer qu'il faut attribuer la coloration verte de certains sels de cuivre qui paraissent indifféremment verts ou bleus. Malgré ces deux teintes bien caractérisées, on ne reconnaît, entre les deux sels qui les présentent, aucune différence de composition appréciable ; mais, dans le sel vert, se trouve toujours une petite quantité de fer. Les formiate, iodate et lactate de cuivre sont particulièrement dans ce cas. A l'état de pureté, ils sont bleus, mais il suffit d'une trace de fer pour leur communiquer la teinte verte (1).

(1) Nous avons constaté que le bichlorure de cuivre lui-même peut être obtenu sous forme de cristaux bleus. Une parcelle de fer le colore en vert ;

Il est aussi très-ordinaire de constater l'existence de l'arsenic dans le cuivre ; la précipitation du cuivre par un courant galvanique n'élimine pas entièrement le métalloïde. En recourant aux méthodes décrites jusqu'à ce jour, la séparation de l'arsenic et du fer entraîne des manipulations laborieuses et compliquées que nous avons réussi à simplifier.

Le cuivre à purifier est attaqué par l'acide sulfurique du commerce étendu de la moitié de son volume d'eau. Cette addition modère la réaction et régularise remarquablement le dégagement d'acide sulfureux. Cette indication n'est pas à négliger dans la préparation de ce dernier gaz. Il importe peu que l'acide sulfurique employé soit arsenical ; au bout de quinze à vingt minutes d'ébullition, tout l'arsenic contenu dans l'acide serait précipité, et nous ne connaissons pas de meilleur moyen pour purger entièrement un acide sulfurique impur de l'arsenic qu'il contient. En continuant l'ébullition, le cuivre se dissout dans l'acide sulfurique et se sépare de l'arsenic qu'il renferme, à ce point que le sulfate de cuivre qui prend naissance ne contient pas la moindre trace de combinaison minérale. Le métalloïde se retrouve tout entier dans une poudre noire, décrite comme un oxysulfure de cuivre et sur laquelle l'acide sulfurique bouillant est sans action (1).

Lorsque le dégagement d'acide sulfureux est terminé, on verse de l'eau bouillante sur le mélange d'oxysulfure et de sulfate acide de cuivre résultant de la réaction, et l'on chauffe de manière à dissoudre tout le sulfate de cuivre qui s'est formé ; on laisse reposer la liqueur acide jusqu'à ce que l'oxysulfure noir de cuivre soit déposé, on décante, on

mais il devient également vert dans d'autres circonstances sur lesquelles nous n'avons pas à insister ici.

(1) Il serait facile de fonder sur cette réaction un nouveau procédé de recherche de l'arsenic dans les opérations toxicologiques.

évapore à sec, pour se débarrasser de l'excès d'acide sulfurique, et le sulfate de cuivre est repris par l'eau chaude d'où il cristallise.

Le sulfate de cuivre ainsi obtenu renferme presque toujours du fer et assez souvent du zinc.

Le cuivre est facilement séparé de ces deux métaux par un courant électrique.

On forme une solution acide avec le sel précédent, et l'on y introduit les électrodes en platine d'une pile. On règle le courant de telle sorte que le dépôt ait lieu non sous forme pulvérulente, mais en lames flexibles et homogènes. On a soin de maintenir dans la solution le sel de cuivre en grand excès.

De cette façon, le cuivre précipité a tous les caractères d'une pureté absolue. Nous l'avons soumis aux épreuves les plus minutieuses, sans y découvrir la moindre trace de substance étrangère.

Ainsi, 15 grammes de cuivre, obtenus de cette manière, ont été dissous dans l'acide nitrique, et le nitrate de cuivre a été soumis à un courant d'acide sulfhydrique. Après la séparation du sulfure de cuivre, la liqueur a été évaporée dans une grande capsule de platine, et n'a laissé qu'une trace de résidu qui a disparu par la calcination.

Parmi les essais auxquels nous avons eu recours pour déceler l'existence du fer, nous croyons devoir signaler une réaction singulière qui s'observe lorsqu'on met des feuilles de cuivre en contact avec une solution de sel cuivrique additionnée d'un grand excès d'ammoniaque. On opère à l'abri de l'air dans un flacon bouché à l'émeri, que l'on remplit exactement avec la solution ammoniacale du sel de cuivre.

Lorsque cette dernière solution n'est pas très-concentrée, le cuivre métallique se dissout assez rapidement, et bientôt la liqueur bleue se décolore, et il se dépose une poudre d'un jaune rougeâtre très-altérable à l'air et entiè-

rement formée de protoxyde de cuivre, si les substances mises en contact étaient absolument pures. Mais, si le cuivre métallique ou la solution ammoniacale cuivrique contenaient du fer ou du zinc, ces deux métaux se retrouvent dans le précipité jaune.

Dans l'analyse d'une de ces poudres nous avons trouvé les proportions suivantes :

Cuivre.	99,17
Fer.	0.50
Zinc.	0,33

La solution d'où elle s'était déposée était décolorée et ne contenait plus ni fer ni zinc.

Cette élimination des deux métaux étrangers n'aurait pas lieu, si le sel de cuivre ammoniacal renfermait de l'acide oxalique ou de l'acide tartrique; mais nous l'avons constatée avec les phosphate, nitrate, sulfate et chlorure cuivriques. Dans tous les cas, nous ne connaissons pas de procédé plus sensible pour déceler jusqu'au moindre indice de fer dans le cuivre et dans ses combinaisons; nous y avons eu recours pour éprouver le cuivre obtenu par la méthode précédemment décrite, et, en agissant ainsi sur 25 grammes de cuivre purifié, nous n'avons pas retrouvé trace de fer dans le dépôt jaune qui s'est produit au sein de la liqueur ammoniacale.

§ II. — *Dosage du cuivre.*

C'est à l'état de bioxyde que le cuivre se dose le plus habituellement; si simple que l'opération soit en apparence, elle entraîne néanmoins une erreur plus ou moins sensible; le dosage du métal est toujours faible.

En effet, vient-on à précipiter l'oxyde de cuivre par la potasse et à le calciner, le filtre dans lequel l'oxyde de cuivre est retenu, et dont il est impossible de le détacher

complétement, réduit une partie du cuivre; il faut alors réoxyder le métal. Mais la calcination à l'air libre ou même dans un courant d'oxygène pur ne reforme pas complétement le bioxyde; l'oxydation du métal reste au-dessous de CuO, si prolongée que soit l'action comburante.

Ainsi :

0gr,696 de bioxyde de cuivre ont été réduits par l'hydrogène; le poids du métal réduit s'est trouvé de 0gr, 555; on l'a chauffé au sein d'un courant d'oxygène jusqu'à ce que la balance n'indiquât plus d'augmentation de poids : l'oxyde reformé n'a pesé que 0gr,655 au lieu de 0gr,696.

1gr,597 de bioxyde de cuivre traités de la même manière n'ont reproduit que 1gr,467 d'oxyde.

C'est, dans le premier cas, une perte de 8,10, et dans le deuxième cas une perte de 10,22 pour 100 sur le poids total d'oxygène nécessaire à la formation du bioxyde.

D'ailleurs, ces cuivres réoxydés par l'oxygène dégagent des vapeurs rutilantes avec l'acide nitrique.

Si l'on a recours à l'acide nitrique pour oxyder le cuivre, l'action oxydante est radicale; mais alors apparaît un autre inconvénient. Au moment où l'on achève de décomposer le nitrate de cuivre par la chaleur, il y a du bioxyde entraîné par le jet de vapeurs nitreuses; on rend ce phénomène très-visible en opérant dans un petit ballon de verre. La décomposition du nitrate conduite avec tout le ménagement possible n'en tapisse pas moins l'intérieur du ballon et son col tout entier d'une poudre impalpable d'oxyde de cuivre; celui-ci même s'échappe hors du ballon en quantité appréciable.

En opérant avec le plus grand soin, dans un creuset de platine d'une capacité relativement très-grande et bien fermé par son couvercle, nous avons eu encore une perte ·table.

1gr,3305 de cuivre pur n'ont donné que 1gr,6605 de bioxyde, au lieu de 1gr,6675.

Cette perte est la moindre de toutes celles que avons constatées, en variant beaucoup les conditions de la calcination.

Pour échapper à ces difficnltés, nous avons préféré doser le cuivre à l'état métallique. Le bioxyde est précipité par la potasse, le précipité lavé à chaud et séché est brûlé avec le filtre dans une capsule de platine assez large pour éviter les pertes dues à la déflagration de l'oxyde en présence du charbon provenant du papier. Le résidu de cette calcination ne contracte aucune adhérence avec les parois de la capsule, et on le fait passer de celle-ci dans une nacelle de platine où s'opère la réduction par un courant d'hydrogène pur.

Ce mode de dosage, toujours très-précis, permet de rectifier nos idées sur la composition de plusieurs composés cuivriques, surtout lorsqu'on en rapproche les indications que fournit la précipitation de l'argent métallique par le cuivre à l'état d'oxydule, précipitation que nous étudierons avec détail dans la suite de ce Mémoire.

§ III. — *Équivalent du cuivre.*

Après avoir obtenu, d'une part, la purification du cuivre, et, d'autre part, son dosage avec une précision dans laquelle la pratique nous inspirait de jour en jour plus de confiance, nous avons cru qu'il n'était pas superflu de faire quelques expériences sur la détermination de l'équivalent de ce métal.

Nous avons commencé par nous assurer que le bioxyde provenant de la calcination modérée du nitrate de cuivre ne changeait pas de poids à la chaleur produite par une lampe à alcool.

13gr,070 de bioxyde ainsi obtenus ont d'abord subi une perte légère qui a réduit ce poids à 13gr,055; mais ensuite

la balance n'a plus accusé de perte, malgré l'action prolongée de la calcination. Alors le bioxyde a été introduit dans un appareil convenablement disposé et réduit par un courant de gaz hydrogène.

Ce gaz était sec et purifié par son passage à travers une colonne de tournure de cuivre chauffée au rouge. En outre, l'eau provenant de la réduction de l'oxyde était recueillie et pesée.

Deux expériences faites avec l'hydrogène dégagé de l'eau par le zinc et l'acide sulfurique ont donné les nombres suivants :

Première expérience.

Bioxyde de cuivre employé........	6,7145
Cuivre réduit....................	5,3565
Eau produite.....................	1,5325
Eau théorique....................	1,5302

Deuxième expérience.

Bioxyde de cuivre employé........	3,3945
Cuivre réduit....................	2,7085
Eau produite.....................	0,7680
Eau théorique....................	0,7717

Dans une troisième expérience, l'hydrogène provenait de la décomposition de l'eau par la pile; l'eau produite n'a pas été recueillie.

Troisième expérience.

Bioxyde de cuivre employé........	2,7880
Cuivre réduit....................	2,2240

On trouve ainsi que la proportion de cuivre contenue dans le bioxyde est de

I.................	79,77
II................	79,79
III...............	79,78

Le poids de l'équivalent du cuivre est exprimé par

I................	394,31
II................	394,80
III................	394,55
Moyenne..........	394,55

MM. Erdmann et Marchand avaient indiqué 396,6 en remplacement du nombre de Berzélius, qui est de 395,55.

§ IV. — *Production des protosels de cuivre.*

Les protosels de cuivre possèdent par eux-mêmes plus de stabilité qu'on n'est disposé à leur en accorder; mais il est extrêmement difficile de les protéger, au moment de leur production, contre l'air qui les suroxyde, contre l'eau qui tend à mettre le protoxyde à nu, ou contre les acides énergiques qui les dédoublent en bisel et en cuivre métallique. Il en est résulté que l'on juge mal du degré d'affinité qui unit leurs éléments. On les touche presque forcément, dans le cours ordinaire des manipulations, par quelque côté où l'équilibre des molécules se rompt.

Il n'entre pas dans notre intention de faire une étude méthodique des protosels de cuivre, ni de chercher à en augmenter le nombre; nous nous contenterons de donner quelques indications générales sur leur production et de décrire certains faits propres au protochlorure, à l'usage duquel nous avons eu recours souvent dans l'exécution de ce travail.

Nous avons déjà signalé précédemment la réduction des bisels de cuivre par le cuivre métallique, en présence de l'ammoniaque; ce phénomène se produit toutes les fois que les sels de bioxyde sont franchement solubles dans l'ammoniaque : tels sont le nitrate, le sulfate, le phosphate, l'acétate, l'oxalate et le chlorure, sur lesquels nous avons étudié la réaction.

On verse le bisel de cuivre dissous par l'ammoniaque

dans un flacon bouchant à l'émeri où l'on introduit ensuite du cuivre métallique en feuilles minces. On bouche le flacon, mais il n'est pas nécessaire de le remplir exactement; puis on le renverse en plongeant son col dans l'eau. La réaction commence aussitôt et quelquefois elle s'annonce par la décoloration complète de la liqueur à laquelle l'ammoniaque communique au début une teinte bleue très-intense. Mais, quand même cette décoloration ne serait pas entière, l'existence du protosel est toujours facile à constater; il suffit d'en faire tomber quelques gouttes dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il se précipite aussitôt de l'argent métallique. Ces mêmes liqueurs ammoniacales, plus ou moins réduites par le cuivre, sont aussi très-convenables pour démontrer l'existence éphémère de plusieurs protosels.

En effet, que l'on réduise une solution de sulfate de bioxyde par du cuivre métallique, en présence de l'ammoniaque, et qu'on verse la solution incolore, ainsi obtenue, dans de l'acide sulfurique dilué, on verra apparaître un précipité blanc qui se colore presque instantanément en jaune, puis en rouge, c'est-à-dire qu'il se forme un sulfate de protoxyde incolore, lequel se transforme presque aussitôt en sulfate de bioxyde et en cuivre métallique.

Le cuivre ainsi précipité est amorphe et d'une ténuité extrême : il possède, au moment de sa précipitation, la couleur rouge du cuivre pur, qu'il ne tarde pas à perdre au contact de l'air; mais il reprend l'éclat métallique par le frottement.

Les mêmes phénomènes se reproduisent en remplaçant le sulfate par le nitrate, le phosphate, l'oxalate, le tartrate et l'acétate de bioxyde; en dissolvant ces sels dans l'ammoniaque, en les laissant séjourner dans un vase clos au contact du cuivre métallique et, enfin, en les versant dans l'acide correspondant. Tous ces précipités de protosels sont blancs, mais ils ne tardent pas à jaunir et à se dédou-

bler, comme nous l'avons dit pour le sulfate, en cuivre et en sel de bioxyde.

Cependant, le nitrate de protoxyde dénote déjà une plus grande stabilité, et celle-ci se prononce encore davantage dans l'acétate. Ainsi, l'acétate de bioxyde ammoniacal, réduit au contact du cuivre et versé dans l'acide acétique, donne un précipité blanc, cristallin, formé de prismes grêles, accolés, qu'on peut laver avec de l'acide acétique et conserver quelque temps, sans que l'air, qui tend à les verdir, exerce une influence appréciable. Mais, en employant le bichlorure de cuivre à la place des sels précédents et en opérant de même, on obtient du protochlorure blanc et sur lequel on peut observer, à son aise, soit l'action de l'air qui suroxyde ce sel en le colorant en brun puis en vert, soit l'action de l'eau dont le lavage réitéré développe bientôt une coloration rouge.

Dans l'examen de ce sel, nous nous sommes proposé surtout de connaître le degré de solubilité qu'il possède dans les diverses circonstances où il se produit.

En procédant par la réduction du bichlorure de cuivre et en employant une solution de ce dernier sel dans l'ammoniaque, la quantité de protochlorure dissoute dépend surtout de la concentration de l'ammoniaque.

L'ammoniaque marquant 18 degrés à l'aréomètre de Cartier donnait une liqueur dans laquelle on trouvait, par litre, 92^{gr},80 de métal à l'état de protochlorure.

Avec l'ammoniaque à 21 degrés, la quantité de cuivre à l'état de protochlorure augmente et s'élève jusqu'à 139^{gr},80.

De l'ammoniaque à 18 degrés étendue de son volume d'eau ne fournit pas au delà de 74^{gr},4 de cuivre par litre de solution.

Le poids du protochlorure de cuivre, en dissolution dans l'ammoniaque, peut être considérable, même quand la liqueur est encore très-bleue, le pouvoir colorant des bisels de cuivre ammoniacaux étant très-grand; nous avons vé-

rifié, en effet, que la différence entre la quantité de cuivre à l'état de protosel et du cuivre total ne s'élevait parfois qu'à quelques fractions de grammes, dans des liqueurs encore colorées. Mais le protochlorure de cuivre ne se forme pas seulement par la réaction du bichlorure de cuivre ammoniacal sur le cuivre métallique; il se produit encore en abondance quand on remplace l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique ou par du sel marin. La réaction ne se fait à froid qu'au bout de quelques jours, tandis qu'à une douce température elle se produit bien plus rapidement. La liqueur commence par brunir, mais plus tard elle se décolore, en laissant déposer des cristaux quelquefois volumineux et toujours d'un blanc parfait.

En dissolvant du bichlorure de cuivre solide dans de l'acide chlorhydrique concentré, et en opérant la réduction par le cuivre, on obtient une liqueur renfermant $93^{gr},30$ de métal par litre. Cette solubilité du protochlorure de cuivre ne s'obtient qu'à la faveur d'un grand excès d'acide chlorhydrique, car 1 litre de cette même liqueur renferme $235^{gr},8$ de chlore.

En dissolvant le bichlorure de cuivre dans l'eau jusqu'à saturation et en additionnant ensuite cette liqueur de tout le sel marin qu'elle peut dissoudre, et en réduisant par le contact du cuivre métallique, on obtient $135^{gr},4$ de cuivre à l'état de protochlorure par litre de solution (1).

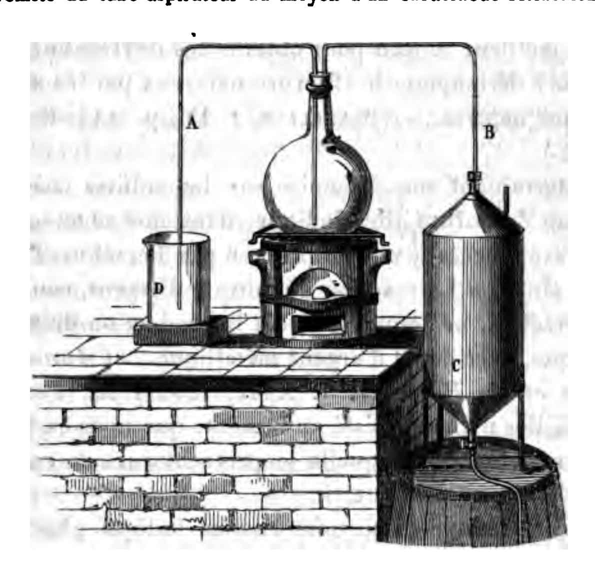
(1) Pour avoir toujours en réserve du protochlorure de cuivre, dissous à la faveur de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique ou du sel marin, il convient de remplir de feuilles de cuivre un ballon de dimension suffisante (*voir* la *figure*, p. 295). Ce ballon est fermé par un bouchon que traversent deux tubes, deux fois recourbés à angle droit. L'un de ces tubes A plonge par une branche jusqu'au fond du ballon, tandis que la branche extérieure, plus longue, peut faire siphon : ce tube est destiné à l'introduction et à la sortie des liquides. L'autre tube B traverse le bouchon par sa courte branche sans le dépasser, et, par la branche plus longue, se relie à un aspirateur C. Celui-ci étant mis en marche, la branche extérieure du premier tube est plongée . la solution D destinée à réagir sur le cuivre métallique. La solution pirée dans le ballon, et quand celui-ci est presque plein, on ferme

Il résulte des données précédentes que le bichlorure de cuivre dissous dans l'ammoniaque à 21 degrés constitue la liqueur la plus propre à concentrer les effets du protochlorure de cuivre. Cette circonstance, jointe à la stabilité de la solution, fait que nous lui avons donné la préférence dans la plupart des réactions où nous avons cherché à utiliser les effets peu connus des protosels de cuivre.

Toutefois, s'il s'agissait, pour un objet déterminé, d'obtenir des protochlorures de cuivre à l'état de pureté, il serait préférable de recourir à la solution de protochlorure dans l'acide chlorhydrique et d'y verser de l'eau qui en précipite du protochlorure blanc et cristallisé.

---

l'extrémité du tube aspirateur au moyen d'un caoutchouc solidement lié



sur une baguette de verre. La branche externe de l'autre tube est fermée de même. Une fois la réaction terminée, on expulse le liquide du ballon par le tube disposé en siphon, et, si l'on tient à le préserver de tout contact de l'air, on fait arriver dans le ballon de l'hydrogène ou de l'acide carbonique.

Nous devons encore mentionner, avant de terminer ce paragraphe, comme moyen d'obtenir du protochlorure de cuivre, la réaction d'un courant de gaz ammoniac sec sur le bichlorure de cuivre chauffé à la flamme d'une lampe d'alcool. Le sel devient bleu, puis brun, et donne finalement un liquide jaunâtre qui se prend par le refroidissement en un culot blanc à cassure cristalline. Le dosage du chlore et du cuivre donne exactement pour ce composé les nombres correspondants à la formule du protochlorure.

§ V. — *Action réciproque des protosels de cuivre et des sels d'argent, en présence de l'ammoniaque liquide. — Dosage du cuivre à l'état de protosel et de l'argent.*

Berzélius a proposé de préparer certains protosels de cuivre à l'aide des sels d'argent. « Il est probable, dit-il, que le meilleur moyen pour obtenir les oxysels cuivreux, consiste à décomposer le chlorure cuivreux par les sels organiques neutres. » (BERZÉLIUS, t. IV, p. 144, dernière édition.)

En terminant son Mémoire sur les sulfites cuivreux, M. Péan de Saint-Gilles indique, dans une note, qu'il a essayé sans succès le moyen proposé par Berzélius. Il s'exprime ainsi : « La réaction du nitrate d'argent, conseillée par Berzélius, ne donne lieu qu'à la production du nitrate cuivrique, avec dépôt d'argent métallique. » (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII, 1854.) M. Péan de Saint-Gilles n'a pas insisté autrement, que nous sachions, sur la réaction dans laquelle le protochlorure de cuivre a réduit le nitrate d'argent.

En réduisant, comme nous l'avons indiqué plus haut, la plupart des sels cuivriques par le cuivre métallique, en présence de l'ammoniaque, on obtient des liqueurs dont la réaction est instantanée sur beaucoup de sels d'argent (1).

(1) Il faut noter ici que le cyanure d'argent n'est pas réduit et que la pré-

Voici ce qu'on observe : nous versons, par exemple, la liqueur de protochlorure de cuivre ammoniacal dans une solution de nitrate d'argent, aussi additionnée d'ammoniaque, et il se fait immédiatement un précipité d'argent métallique. Cet argent est amorphe et dans un état de division tel, que le diamètre de chacun des grains n'excède pas 0,0025 de millimètre. Ces grains métalliques sont d'un gris terne, mais quelquefois presque blancs ; dans tous les cas, ils prennent sous le brunissoir l'éclat de l'argent poli et, à la faveur de leur grand état de division, il est facile de les appliquer sur les matières les plus diverses, telles que le bois, le papier, la pierre, le cuir et les tissus de différente sorte.

Comme l'argent précipité est d'une pureté absolue, on a là, du même coup, le métal pur et divisé ; il est probable qu'un tel état favorisera l'emploi de l'argent dans plusieurs industries.

Pour donner tout de suite une première idée du parti qu'on peut tirer de cette réaction, dans diverses circonstances chimiques, soit pour extraire, purifier et doser l'argent, soit pour arriver à une analyse plus complète des composés de cuivre, nous devons faire connaître que la réaction s'opère, entre les principes réagissants, dans la proportion même de l'équivalent chimique.

Ainsi, par le poids de l'argent précipité, on détermine exactement la quantité d'oxydule de cuivre engagé dans la réaction ; peu importe que le protosel soit pur ou mélangé de bisel. On possède là un procédé tout à fait rigoureux et nouveau d'analyser soit un mélange, soit une combinaison de protosel et de bisel de cuivre, et de se tenir, dans l'étude des composés cuivreux, à l'abri de toutes les causes d'incertitude auxquelles il était bien difficile précédemment

---

sence des sulfocyanures, des iodures et des hyposulfites entrave la réaction que nous étudions.

d'échapper. Nous en fournirons la preuve dans le paragraphe suivant; ici, nous nous bornerons à décrire le procédé opératoire et à faire connaître quelques faits qui s'y rattachent directement.

Lorsque les composés de cuivre et d'argent auxquels on veut faire l'application de la nouvelle méthode d'analyse sont à l'état de dissolution, il suffit de mélanger les deux liqueurs, de recueillir l'argent et de le laver avec une eau légèrement ammoniacale.

Mais, lorsque le corps à analyser est solide, en fragments amorphes ou cristallins, il est d'une nécessité absolue de le triturer longtemps dans un mortier et de le pulvériser aussi finement que possible. En supposant que ce soit un composé cuivreux, on fait tomber la poudre au fond d'un flacon de verre d'une capacité de 200 centimètres cubes environ; on recouvre la poudre d'une couche d'eau, sur laquelle on verse une couche d'ammoniaque, en veillant avec soin à ce que celle-ci n'arrive pas au contact du composé cuivreux; enfin, on fait tomber sur la poudre même, à l'aide d'une longue pipette plongeant jusqu'au fond du flacon, la solution d'argent ammoniacale. On fait en sorte que le flacon soit plein, on le bouche et on l'agite. Si l'on ne prenait pas ces précautions plus longues à décrire qu'à exécuter, l'oxygène de l'air interviendrait et diminuerait le poids de l'argent précipité.

Voici des nombres fournis par l'expérience :

Une liqueur incolore, résultant d'une solution de sel marin et de bichlorure de cuivre, réduite par le cuivre métallique et contenant $0^{gr},770$ de cuivre total pour 100 centimètres cubes, a fourni pour $38^{cc},5$:

I. $0^{gr},508$ d'argent métallique, soit en cuivre...... 0,297
II. $0^{gr},511$ d'argent métallique, soit en cuivre..... 0,299
III. $0^{gr},512$ d'argent métallique, soit en cuivre..... 0,299
En moyenne $0^{gr},770$ de cuivre pour 100 centimètres cubes solution.

Ainsi, le poids de l'argent métallique précipité correspond rigoureusement à celui du cuivre engagé dans la combinaison à l'état de protosel.

Comme corollaire du fait précédent, on conçoit que si le composé cuivreux est employé en quantité suffisante par rapport au sel d'argent, tout le métal contenu dans le sel argentique se trouve précipité. C'est, en effet, ce qui a lieu et ce que nous avons pu vérifier en partant d'un poids connu d'argent dissous dans l'acide nitrique, que nous avons retrouvé sans changement après l'action du protochlorure ammoniacal.

Ainsi :

I. $1^{gr},115$ d'argent fin ayant été dissous dans l'acide azotique, et la liqueur ayant été rendue fortement ammoniacale, nous y avons versé du protochlorure de cuivre en excès également ammionacal. L'argent précipité, bien lavé et séché, pesait $1^{gr},114$; soit pour 100 : 99,91.

II. $0^{gr},588$ d'argent, traités de la même manière, se sont trouvés réduits à 0,5855; soit pour 100 : 99,57.

III. Enfin, $0^{gr},9827$ du même métal, toujours dissous et traités de même, ont pesé $0^{gr},983$; soit, argent retrouvé : 100,03 au lieu de 100.

Ce procédé, qui est rigoureux, donne l'argent sous un état tellement facile à recueillir et à doser, que l'analyse des composés argentiques trouvera dans cette méthode une simplification et surtout une célérité particulière.

Pour passer des faits qui précèdent à la purification et à l'extraction de l'argent, nous avons attaché une grande importance à déterminer la solubilité du chlorure d'argent dans diverses liqueurs.

A cet effet, nous avons employé, comme dissolvant du chlorure cailleboté ou fondu, tantôt de l'ammoniaque à différents degrés de concentration, tantôt de l'ammoniaque additionnée d'une solution aqueuse de chlorure potassique,

ammonique, etc.; d'autres fois encore, nous avons recherché la solubilité du chlorure argentique à la faveur des chlorures, mais sans le concours de l'ammoniaque.

Nous avons employé, pour la précipitation de l'argent métallique de ces diverses solutions, le protochlorure de cuivre très-ammoniacal, et nous avons obtenu les nombres suivants rapportés à l'argent métallique et à un litre de chaque liqueur.

Dissolvant du chlorure d'argent.

	Quantité d'argent par litre de liqueur.
Ammoniaque à 18 degrés Cartier	$51^{gr},6$
Ammoniaque à 18 degrés additionnée de son volume d'eau	23,8
Ammoniaque à 22 degrés Cartier	58,0
Ammoniaque à 26 degrés Cartier	49,6
Ammoniaque à 18 degrés étendue de son volume d'une solution saturée de sel marin	20,8
Ammoniaque à 18 degrés étendue de son volume d'une solution saturée de chlorure potassique	20,4
Ammoniaque à 18 degrés étendue de son volume d'une solution saturée de chlorure ammonique	22,4
Solution saturée de sel marin à + 17 degrés de temprature	1,2
Solution saturée de chlorure de potassium à + 17 degrés	0,5
Solution saturée de chlorure ammonique à + 17 degrés	1,2

Le chlorure d'argent est insoluble dans les chlorures de calcium et de zinc.

Les nombres précédents ont été obtenus avec le chlorure d'argent caillebotté, mais la solubilité du chlorure d'argent fondu ne paraît pas offrir une variation bien notable; ainsi,

la solubilité du chlorure caillebolé étant représentée par 49,6, elle se trouve, dans une expérience, de 48,4 avec le chlorure fondu. Toutefois, il est nécessaire de prolonger le contact en agitant de temps à autre le chlorure fondu et réduit en petits fragments.

Le tableau précédent prouve qu'il est facile de dissoudre jusqu'à 58 grammes d'argent métallique à l'état de chlorure dans 1 litre d'ammoniaque amené au titre commercial de 22 degrés, qui s'obtient le plus généralement.

Il nous semble que cette solubilité est suffisante pour qu'il soit possible de concevoir que les minerais d'argent, convertis en chlorure, seraient ramenés à une exploitation dans laquelle on supprimerait l'emploi si dangereux et si coûteux du mercure, et dont toutes les opérations d'extraction se trouveraient d'une grande simplicité (1).

Un litre d'ammoniaque, saturé de chlorure d'argent, serait précipité par 230 centimètres cubes d'une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre au maximum de concentration : on maintiendrait toujours le précipitant en excès, et l'on comprend que la même quantité de cuivre servirait indéfiniment ; il suffirait pour cela de réduire par le zinc le bichlorure de cuivre formé, réduction qui se fait avec la plus grande énergie au sein de la liqueur ammoniacale et qui reproduirait incessamment le cuivre métallique nécessaire à la formation du protochlorure.

On conçoit, d'autre part, qu'il y aurait un réemploi continuel de l'ammoniaque dégagée par la chaux et ramenée au degré de concentration voulu.

Quant à la purification de l'argent, il semble inutile d'insister pour montrer combien elle est simplifiée par la méthode qui précède.

---

(1) Les résidus d'argent des laboratoires sont révivifiés si promptement par ce procédé, que nous pensons que bientôt on n'aura plus recours à d'autres moyens.

§ VI. — *Composition du protoxyde de cuivre.*

Les différents aspects que présente le protoxyde de cuivre, obtenu par voie humide, ont été expliqués jusqu'ici par l'existence d'un hydrate de protoxyde et d'un protoxyde de cuivre anhydre.

La détermination exacte du cuivre et son degré d'oxydation réforment la plupart des interprétations admises. Passons en revue les principales réactions et les composés auxquels ces réactions donnent naissance.

Lorsqu'on fait réagir à une très-douce chaleur du sucre interverti et de la potasse caustique sur une solution de bichlorure de cuivre pur, on voit bientôt apparaître un dépôt abondant, d'un très-beau jaune, dont l'aspect ne change pas, si l'on prend soin de le jeter aussitôt dans une grande quantité d'eau froide.

Ce composé lavé, puis séché dans le vide, renferme :

Poids du cuivre total obtenu par la réduction, à l'aide de l'hydrogène, 86,40 pour 100.

Mais la quantité de cuivre à l'état de protoxyde déterminée par le poids de l'argent réduit n'était que de 82,53 pour 100; ce qui indique 4 pour 100 de cuivre à l'état de bioxyde. Ce composé ne renfermait que 1,60 d'eau et retenait des traces de potasse et de chlore que les lavages les plus prolongés ne sont pas parvenus à lui enlever.

En résumé, le corps jaune ainsi produit ne peut être envisagé comme un hydrate défini, et même sa composition ne peut être exprimée par aucune formule régulière, puisqu'elle se représente en centièmes par

Cu^2O	92,97
CuO	4,75
HO	1,60
KO	0,31
Chlore	traces.
Total....	99,63

En remplaçant, dans le mode de préparation précédent, le bichlorure cuivrique par le sulfate de bioxyde de cuivre, on obtient un produit auquel les lavages prolongés à l'eau froide et à l'eau chaude n'enlèvent pas un peu de sulfate de potasse interposé et dont la composition anormale rappelle celle du produit obtenu avec le chlorure cuivrique, ainsi que l'indiquent les chiffres suivants :

Cu^2O	91,54
CuO	6,24
HO	1,58
$SO^3.KO$	traces sensibles.
Total	99,36

En précipitant à froid du protochlorure de cuivre ammoniacal par de la potasse caustique en excès, séparant rapidement le dépôt de la liqueur ammoniacale surnageante qui en active singulièrement l'oxydation, lavant le précipité et le séchant dans le vide, on y trouve une interposition de chlore et de potasse, ainsi qu'une fixation notable de bioxyde de cuivre.

On en jugera par les nombres suivants :

Cu^2O	88,59
CuO	5,22
HO	4,19
KCl	indéterminé.
Total	98,00

En faisant tomber du protochlorure de cuivre dans une solution de potasse caustique froide ou bouillante, on obtient un précipité jaune qui n'est pas exempt de bioxyde et qui contient toujours du chlore.

Ainsi, dans ces diverses préparations, on n'obtient ni l'hydrate de protoxyde indiqué par les auteurs, ni une combinaison définie de protoxyde et de bioxyde, et il est

impossible d'appliquer à ces mélanges aucune formule qui en traduise la composition.

Toutefois, il est bien évident que le protoxyde de cuivre renfermé dans les mélanges précédents se trouve dans un état particulier : d'abord, il retient par interposition des corps étrangers fournis par le milieu dans lequel il prend naissance, et, de plus, il se suroxyde très-rapidement. Si l'on essaye, comme nous l'avons fait, de provoquer la formation de ce protoxyde dans des liqueurs propres à dissoudre le bioxyde, à mesure qu'il se produit, on accélère la marche de l'oxydation, au lieu d'en prévenir les effets.

Le protoxyde de cuivre violet, considéré comme un corps anhydre, offre aussi dans sa composition des particularités intéressantes.

En faisant réagir, à la température de l'ébullition, du sucre ordinaire sur une solution pure d'acétate cuivrique, on obtient facilement un corps d'un beau violet, très-lourd, composé de cristaux microscopiques, groupés souvent sous forme d'étoiles, et dans lesquels on distingue des octaèdres dérivant du cube.

Cet oxyde violet supporte une température de + 100 degrés sans décomposition ; au-dessus de + 120 degrés, il se peroxyde par le contact de l'air et donne de l'eau.

Ce n'est point du protoxyde pur ; l'analyse y dénote la présence de bioxyde et d'une matière organique noire, et probablement de nature humique.

Voici les nombres de l'analyse, réduction du cuivre par l'hydrogène :

	Pour 100.
I. Poids du cuivre total........	86,84
II. »	86,86
III. »	86,83
IV. »	86,85

Ces nombres, dont l'accord est remarquable et dont la moyenne est de 86,845 pour 100, indiquent un déficit de

métal de 2 pour 100 environ. En effet, l'oxydule anhydre exigeait 88,75 pour 100 de cuivre.

Le dosage du protoxyde, par l'argent précipité, fixe la proportion du cuivre fourni par l'oxydule violet à

	Pour 100.
I. Cuivre à l'état d'oxydule.....	84,10
II. »	84,09

Ainsi l'oxyde violet renferme 2,745 pour 100 de cuivre à l'état de bioxyde.

La matière organique contenue dans le composé a été dosée comme dans une analyse organique :

	gr	
Oxydule violet employé......	4,743	
Eau recueillie..............	0,092 soit	1,94 pour 100
Acide carbonique recueilli....	0,078	
Soit carbone...............		0,45 pour 100

L'eau obtenue, en réduisant l'oxyde violet dans un courant d'hydrogène, a été comme il suit :

	gr	
I. Poids de la substance...	0,951	
Eau recueillie........	0,135 soit	14,20 pour 100
II. Poids de la substance...	1,010	
Eau recueillie........	0,1445 soit	14,30 pour 100

Cette quantité d'eau, en moyenne de 14,25 pour 100, représente 12,67 d'oxygène; d'autre part, 84,10 de cuivre métallique exigent 0,71 d'oxygène pour constituer du bioxyde, soit

$$10,65 + 0,71 = 11,36,$$

chiffre de l'oxygène total employé à l'oxydation du cuivre. Il reste 1,31 d'oxygène faisant partie de la matière organique, nombre qui s'accorde d'une manière assez satisfaisante avec le dosage de la matière organique, 1,94 pour 100 d'eau représentant 1,72 d'oxygène.

En résumé, l'oxydule de cuivre violet obtenu par l'action réductrice du sucre sur l'acétate du cuivre offre la composition suivante :

Cu^2O....................	94,75
CuO....................	3,45
Matière humique?...........	1,92
	100,12

Ce qui nous semble rapprocher la matière organique, interposée dans l'oxydule de cuivre violet, des produits humiques, c'est qu'après avoir chauffé l'oxydule dans un courant d'acide carbonique qui le dédouble en cuivre métallique et en bioxyde, et en dissolvant ensuite le mélange de métal et de bioxyde dans l'acide nitrique faible, on obtient pour résidu une poudre noire, combustible et de nature organique. On obtient cette poudre noire en si petite quantité, que nous n'avons pas poussé plus loin nos essais.

Un autre procédé employé pour obtenir le protoxyde de cuivre violet consiste à réduire le sulfate de cuivre par le sucre interverti, en présence de l'acide tartrique et d'un excès de potasse. Comme le sucre interverti par les acides ne produit pas un oxyde aussi beau que le sucre interverti par le ferment alcoolique, et comme cette réaction est la seule qui nous ait fourni de l'oxydule de cuivre anhydre presque pur, nous donnerons des indications précises.

On fait à froid une solution de sulfate de cuivre, dans laquelle on verse volume égal d'une solution d'acide tartrique au dixième, puis on met dans ce mélange un grand excès de potasse. D'autre part, on prend 100 grammes de sucre qu'on fait dissoudre dans 500 grammes d'eau, et l'on délaye dans cette liqueur 5 grammes de levûre lavée et bien exprimée; on laisse fermenter pendant vingt-quatre heures, puis on filtre, et la liqueur limpide est étendue de son volume d'eau. On fait bouillir la liqueur cuivrique, et, avec une burette, on y fait tomber goutte à goutte la liqueur

fermentée. On arrête l'opération avant que tout le cuivre soit précipité. Le produit est alors d'un rouge superbe et tombe lourdement au fond du liquide; on le lave à l'eau bouillante et on le sèche. Vu au microscope, il a le même aspect cristallin que l'oxydule violet provenant de l'acétate et du sucre; il se comporte aussi de la même manière quand on le chauffe à l'air.

Le dosage du cuivre total effectué par réduction à l'aide d'un courant d'hydrogène a donné les nombres suivants :

	Pour 100.
I. Poids du cuivre réduit.......	88,74
II. »	88,68

Le dosage du cuivre à l'état d'oxydule déterminé par l'argent précipité a concordé pour la première fois avec le chiffre du cuivre total.

	Pour 100.
I. Cuivre déterminé par l'argent......	88,94
II. »	88,52

En moyenne, 88,63.

Le calcul indique 88,75 pour le poids du cuivre contenu dans l'oxydule.

$$\begin{aligned} 2\,Cu &= 88{,}75 \\ O &= 11{,}25 \\ \hline & 100{,}00 \end{aligned}$$

Toutefois, en brûlant ce dernier oxydule comme une matière organique, et en recueillant les produits de la combustion, nous avons obtenu de l'eau et de l'acide carbonique, en quantité appréciable :

Poids de l'oxydule brûlé........	3gr,3040	
Poids de l'eau recueillie.........	0,0130 soit 0,41 pour 100	
Poids de l'acide carbonique......	0,0165	
Soit carbone..........................		0,14 pour 100

Il y a donc encore quelques millièmes de matière organique

retenus, malgré des lavages prolongés à l'eau bouillante, dans cet oxydule de cuivre, le plus pur de tous ceux qu'on prépare par voie humide : la fixité de composition propre à ce dernier produit a dû favoriser les recherches de M. Barreswil lorsqu'il a eu l'heureuse idée de demander à la liqueur de Fromherz un moyen de doser le sucre.

Le carbonate de protoxyde de cuivre n'existe pas. En faisant réagir les carbonates ou bicarbonates alcalins sur le protochlorure de cuivre, et en variant autant que possible les conditions de la réaction, on forme un corps rouge-orangé qui ne fait jamais effervescence avec les acides, et ne contient pas trace d'acide carbonique ; on y constate l'existence du bioxyde, en proportion variable de 8 à 9 pour 100 ; on y retrouve aussi des quantités notables de chlore, dont le chiffre s'est élevé jusqu'à 9,70 pour 100 du poids du corps orangé obtenu.

Un fait commun à ces différents précipités résultant de la réaction des carbonates et bicarbonates alcalins sur le protochlorure de cuivre, c'est que si l'on ne sépare pas le précipité de la liqueur surnageante, et si en même temps l'air trouve accès, la proportion de bioxyde s'accroît incessamment et en même temps l'acide carbonique entre dans la combinaison. C'est probablement à ce fait qu'est due la description du carbonate de protoxyde, lequel ne se forme jamais dans les conditions les plus favorables à sa production.

§ VII. — *Composition des sulfites de cuivre.*

La composition des sulfites de cuivre, étudiée et discutée par plusieurs chimistes, semblait bien établie depuis le travail de M. Péan de Saint-Gilles.

En dirigeant un courant d'acide sulfureux dans une solution d'acetate de bioxyde de cuivre, on obtient un précipité [illegible] qui se redissout dans la liqueur ; mais, en portant

celle-ci à l'ébullition, il se fait un abondant dépôt de petits cristaux rouges.

M. Péan assigne pour composition à ces cristaux

$$Cu^3O^2, 2SO^2, 2HO.$$

Le dosage total du cuivre et du soufre contenus dans les cristaux rouges s'accorde avec cette formule; mais, si l'on dose séparément le cuivre à l'état de protoxyde et le cuivre à l'état de bioxyde, on trouve que la proportion de Cu^2 est trop faible de 2 pour 100 et la proportion de Cu trop forte de 3 pour 100.

En outre, on reconnaît que le sel contient jusqu'à 3 pour 100 d'acide sulfurique mélangé à l'acide sulfureux.

Voici des chiffres qui démontreront ce que nous venons d'avancer :

Dosage du cuivre total.

		Pour 100.
I.	Cuivre total.......	48,72
II.	»	49,32
III.	»	48,99

La moyenne est de 49,01.

Le nombre théorique pour la formule ci-dessus est de 49,13.

Dosage du cuivre à l'état de protoxyde par la précipitation de l'argent.

		Pour 100.
I.	Cuivre déterminé par l'argent......	30,81
II.	»	30,98
III.	»	30,70
IV.	»	30,15
V.	»	30,45

L'accord suffisant de ces cinq dosages permet de prendre comme moyenne du cuivre engagé dans la combinaison à l'état d'oxydule 30,77; la théorie exigerait 32,80 de cuivre à l'état de protoxyde, d'après la formule

$$Cu^3O^2 = Cu^2O + CuO.$$

Et, en admettant le nombre 30,77 comme étant bien l'expression de la quantité de métal à l'état d'oxydule, le poids de cuivre total ne devrait s'élever qu'à 46,15 au lieu de 49 que toutes les analyses donnent, quel que soit l'opérateur.

Le poids du soufre total a été obtenu en projetant une quantité connue du sulfite dans un grand flacon plein de chlore et contenant un peu d'eau ; la liqueur était ensuite recueillie et l'acide sulfurique était dosé à l'état de sulfate de baryte.

I. 0gr,971 de produit ont donné 1,163 de sulfate de baryte; soit acide sulfureux 32,91 pour 100;

II. 1gr,095 d'un produit analogue ont donné 1,308 de sulfate de baryte ; soit acide sulfureux 32,68 pour 100;

En moyenne, 32,79. La formule exige 33,21.

Mais nous avons dit précédemment que tout le soufre contenu dans le sel rouge n'était pas à l'état d'acide sulfureux, qu'il y en avait 3 pour 100 à l'état d'acide sulfurique. Ce nombre a été déterminé de la manière suivante. On a porté à l'ébullition de l'acide chlorhydrique fumant, puis on y a versé un poids connu du composé de cuivre ; on a maintenu l'ébullition tant qu'il s'est dégagé de l'acide sulfureux ; on a ensuite précipité par le chlorure de baryum la liqueur étendue; 0,624 de produit ont donné de la sorte 0,054 de sulfate de baryte, soit acide sulfurique 3,16 pour 100 qui représentent 6,87 de sulfate de bioxyde de cuivre.

En résumé, l'analyse exacte de cette combinaison indique 6 pour 100 environ de sulfate cuivrique interposé dans le sel dont M. Péan a donné la composition; les lavages n'enlèvent pas le sulfate avant de décomposer le sulfite lui-même.

Cette interposition semble constante, car nous l'avons constatée dans trois préparations successives de sulfite.

[T]outefois, on parvient à s'y soustraire en changeant le

mode de préparation adopté par M. Péan et par MM. Chevreul, Bœttinger, Dœpping et Rammelsberg qui ont examiné ce sel avant lui.

Pour cela, on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution d'acétate de cuivre et on arrête l'opération quand le corps jaune qui se produit d'abord est bien formé, et avant qu'il se dissolve dans un excès du gaz acide; on ferme le flacon dans lequel on a opéré la précipitation et on l'abandonne à une douce température. Au bout de quelques jours de contact et en agitant le flacon de temps à autre, le produit jaune a été remplacé par un composé rouge, cristallisé. Ce nouveau corps lavé et séché a fourni à l'analyse les nombres suivants :

I. *Dosage du cuivre total.*

0gr,2995 ont donné cuivre métallique 0,128, soit 49,32 pour 100.

II. *Dosage du cuivre à l'état de protoxyde par la précipitation de l'argent.*

0gr,306 ont donné 32,81 pour 100 de cuivre.

Le poids du cuivre total étant de 49,32 et celui du cuivre à l'état de protoxyde de 32,80, il reste pour le poids du cuivre à l'état de bioxyde 16,52, nombre bien rapproché de $\frac{32,80}{2} = 16,40$.

III. *Dosage de l'acide sulfureux.*

0gr,850 de produit ont donné 1,0155 de sulfate de baryte, soit acide sulfureux 32,76 pour 100; la théorie exige 33,21.

On a constaté, en outre, l'absence d'acide sulfurique, en faisant tomber le produit dans l'acide chlorhydrique bouillant.

En définitive, le sulfite rouge, obtenu exempt de tout

mélange par le procédé que nous venons de décrire, a bien pour formule

$$Cu^3O^3.2SO^2.2HO,$$

soit

$$Cu^2O.SO^2 + CuO.SO^2 + 2HO.$$

Il offre cette particularité analytique assez curieuse de fournir après oxydation complète les mêmes nombres en bioxyde de cuivre et en acide sulfurique, lorsqu'il est pur et lorsqu'il est mélangé de 6 pour 100 de sulfate de bioxyde.

Le dépôt jaune, formé par l'acide sulfureux dans une solution d'acétate de cuivre, a été considéré par M. Péan comme un hydrate particulier du sel précédent ; il lui assigne pour formule

$$Cu^3O^3.2SO^2.5HO.$$

La détermination totale du cuivre, faite par M. Péan, coïncide très-exactement avec la formule précédente; mais, en dosant la proportion relative de Cu^2 et de Cu, on observe des écarts inconciliables avec cette formule, et bien plus prononcés que dans le sulfite rouge.

Nous avons obtenu dans diverses préparations, et comme moyenne de deux analyses pour chacune d'elles : 7,60, 11,66 et 19,72 pour 100 de cuivre à l'état de protosel; la formule adoptée par M. Péan exigeait 28,78 de cuivre sous cet état et 14,39 de ce métal à l'état de bioxyde.

Malgré les variations que nous signalons dans la constitution de ce composé, le dosage total du cuivre donnait toujours le même nombre, soit 43,11 et 43,13; M. Péan indique 43,42 et 43,31; la formule qu'il adopte exige 43,17.

Il résulte de ces diverses déterminations du poids du cuivre total que le produit jaune représente un mélange dans lequel ce poids demeure fixe, tandis que le degré d'oxygénation du métal varie énormément d'une préparation à l'autre.

Quant au soufre, nous avons trouvé qu'il était presque entièrement sous forme d'acide sulfureux et que le poids de cet acide s'élevait à 28,10. M. Péan a trouvé 28,7 et 29,16, la formule

$$Cu^3O^2.2SO^2.5HO$$

exigeant

29,09.

Il est probable que l'acide sulfureux réagissant sur l'acétate de bioxyde de cuivre donne naissance d'abord à un sulfite de bioxyde insoluble et instable, dont les molécules réagissent les unes sur les autres, l'acide sulfureux s'oxydant aux dépens du bioxyde de cuivre, jusqu'à ce que le sulfite rouge apparaisse et fournisse un nouvel état d'équilibre aux éléments.

Nous avons fait quelques essais pour obtenir la combinaison de l'acide sulfureux avec le bioxyde de cuivre; nous y sommes parvenus en saturant de l'alcool absolu par du gaz sulfureux, et en y projetant de l'hydrate de bioxyde de cuivre. Il se produit une poudre verte, insoluble dans l'eau, résistant aux lavages et uniquement formée d'acide sulfureux, d'eau et de bioxyde de cuivre.

Les acides le décomposent en chassant l'acide sulfureux, et l'acide sulfurique le transforme en sulfate de cuivre ordinaire. Il est très-soluble dans l'ammoniaque qu'il colore tout de suite en bleu.

Chauffé dans un tube d'essai, il dégage beaucoup d'eau.

L'analyse de ce nouveau composé nous a fourni les nombres suivants :

$0^{gr},3735$ ont donné 0,1895 de cuivre, soit bioxyde de cuivre 62,92 pour 100.

$0^{gr},533$ ont donné après l'oxydation par le chlore 0,252 de sulfate de baryte, soit acide sulfureux 12,89 pour 100.

Ce qui conduit à la formule

$$SO^2, 4CuO, 7HO,$$

qui demande 62,48 de bioxyde de cuivre et 12,63 d'acide sulfureux.

C'est un exemple de plus à ajouter aux combinaisons dans lesquelles on voit des sels à oxyde polyatomique se constituer malgré la présence d'un excès d'acide.

§ VIII. — *De la réduction du bichlorure de platine par le protochlorure de cuivre à la faveur de l'ammoniaque.*

Nous avons décrit, dans un paragraphe précédent, ce qui se passe quand on fait réagir un sel d'argent sur une solution fortement ammoniacale de protochlorure de cuivre; les phénomènes intéressants que nous avions observés et la précipitation si facile de l'argent nous ont engagés à examiner ce qui aurait lieu avec le bichlorure de platine exposé à la même influence réductrice du protochlorure de cuivre ammoniacal.

Le platine du bichlorure n'est pas réduit à l'état de métal comme l'est l'argent; il est seulement ramené à l'état de protochlorure; quel que soit l'excès du sel cuivreux, la réduction ne va pas plus loin. Cependant, il ne faudrait pas en conclure tout de suite que l'affinité du chlore est plus forte pour le platine que pour l'argent. Il y a là une influence particulière qu'il faut attribuer à l'intimité des combinaisons que le protochlorure de platine forme avec l'ammoniaque, combinaisons dont M. J. Reiset a si heureusement fait connaître la constitution et la nature.

Lorsqu'on verse le bichlorure de platine en solution concentrée dans une liqueur très-ammoniacale saturée de protochlorure de cuivre, il se fait un précipité cristallin, violet, quelquefois d'une teinte pure, rappelant les belles nuances de quelques sels cobaltiques, d'autres fois tirant un peu sur le gris. Ces cristaux une fois formés doivent être lavés à l'eau légèrement ammoniacale, puis séchés dans le vide.

Le sel tirant sur le gris est formé par des cristaux plus petits que celui d'une nuance plus pure, mais ils ont toujours la forme de longs prismes terminés carrément, isolés ou diversement groupés et souvent creusés de deux cavités coniques se rapprochant par leur pointe.

Ces cristaux très-stables, lorsqu'ils sont secs, sont insolubles dans l'eau, dans l'éther, et ne s'altèrent qu'à la longue par les lavages; ils sont exactement représentés par

$$\left(\frac{Pt, Cu}{2}\right) Cl, Az H^3.$$

Les métaux ont été dosés en détruisant le composé par l'acide sulfurique bouillant, évaporant à sec et calcinant légèrement, reprenant par de l'eau pour dissoudre le sulfate de cuivre, recueillant le platine et dosant le cuivre par le procédé que nous avons décrit précédemment.

I. $0^{gr},828$ ont donné 0,3515 de platine et 0,1148 de cuivre.
II. $1^{gr},1295$ ont donné 0,1528 de cuivre.

On a alors :

	Cuivre.	Platine.
I.	13,79	41,24
II.	13,52	41,24
En moyenne...	13,65	41,24

La formule exige :

Platine............	41,93
Cuivre............	13,43

L'ammoniaque a été dosée en brûlant la matière par l'oxyde de cuivre et recueillant l'azote.

$0^{gr},377$ ont donné $33^{cc},74$ d'azote après les corrections, soit gaz ammoniac 13,66 pour 100.

Le nombre théorique déduit de la formule est

$$Az H^3 = 14,47.$$

Le poids du chlore a été obtenu en projetant une quantité connue du composé dans une lessive concentrée de potasse pure, évaporant à sec et reprenant par de l'eau. Comme cette solution contenait du platine, elle fut acidulée par de l'acide sulfurique et le métal fut précipité par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée et bouillante fut acidulée par l'acide nitrique et on y versa une solution de nitrate d'argent. Le mélange de sulfure et de chlorure d'argent lavé fut traité par l'ammoniaque caustique qui n'enleva que le chlorure. Le poids du chlore fut déduit du poids de l'argent, précipité par un excès de protochlorure de cuivre ammoniacal.

0gr,817 de produit ont donné ainsi 0,746 d'argent métallique, soit chlore 29,96 pour 100.

La théorie exige 30,17.

En résumé, on a :

		Expérience.	Calcul.
Pt.	1232,0	41,24	41,93
Cu.	394,5	13,65	13,43
$2AzH^3$. . . .	425,0	13,66	14,47
2Cl.	886,4	29,96	30,17
	2937,9	98,54	100,00

Ce composé peut donc être considéré comme une combinaison d'un bichlorure de cuivre ammoniacal $CuCl,AzH^3$ décrit par R. Kane, avec le chlorure de Magnus $PtCl,AzH^3$.

Mais il est plus problable que ce nouveau sel représente le chlorure d'une base à deux métaux, analogue aux bases ammométalliques qui ont été décrites par M. J. Reiset; elle en diffère parce qu'elle contient en même temps du cuivre et du platine dont les réactions sont également masquées. C'est le premier exemple, du moins nous le pensons, d'un chlorure ammoniacal bimétallique. Chauffé dans un tube d'essai, avec le contact de l'air, ce nouveau composé dégage

de l'eau, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique, accompagnés d'une odeur infecte. Le résidu prend un aspect métallique rougeâtre et l'acide azotique en sépare du cuivre.

L'acide hydrochlorique le dissout immédiatement, l'acide nitrique froid plus lentement, tandis qu'à chaud la dissolution est rapide.

La dissolution est facile dans l'acide sulfurique faible et chaud; si cet acide est concentré, il y a une réaction très-vive avec dépôt d'une poudre brunâtre qui disparaît par l'addition de l'eau.

Il est impossible d'en chasser complétement l'ammoniaque à l'aide d'une lessive concentrée de potasse; au premier contact, le composé violet devient vert et de l'ammoniaque se dégage en abondance. Si la lessive potassique est portée à l'ébullition, la teinte verte disparaît et il se forme un corps brun qui, après avoir été lavé et séché, détone dans le tube d'essai où on le chauffe; le corps brun offre, en outre, la particularité de dégager de l'azote, au contact de l'acide sulfurique concentré. L'ammoniaque lui enlève de l'oxyde de cuivre. L'analyse y indique la composition suivante :

	1re expérience.	2e expérience.	Moyenne.
PtO........	64,66	64,77	64,71
CuO........	»	26,37	26,37
AzH^3........	6,48	6,61	6,54
			97,62

Il est difficile de rattacher les nombres précédents à une formule régulière sans y admettre du bioxyde de cuivre et un peu d'ammoniaque interposés. En effet, la formule $2PtO.2CuO, AzH^3$ demande $PtO = 68,91$;

$$CuO = 25,55 \quad \text{et} \quad AzH^3 = 5,54.$$

Lorsque la potasse en solution agit sur le composé violet, à l'aide d'une ébullition prolongée, mais en prévenant le contact de l'air, il se forme encore un produit brun détonant, mais qui n'a plus la même composition que le précédent.

Dans les mêmes conditions, l'ammoniaque caustique opère une dissociation très-curieuse des deux chlorures. Ainsi, en faisant bouillir l'ammoniaque sur le composé violet, à l'abri de l'air, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue bien bleue et jusqu'à ce que la couleur violette du composé ait disparu, on observe ce qui suit :

1° La production d'un corps brun insoluble, tout à fait exempt de cuivre et dans lequel le protoxyde de platine et l'ammoniaque combinés à équivalents égaux, PtO, AzH^3, absorbent rapidement l'acide carbonique de l'air.

2° En portant à l'ébullition le liquide ammoniacal bleu surnageant, jusqu'à ce qu'il se décolore, il se forme un dépôt noir qui ne renferme pas plus de 2,84 pour 100 de platine métallique et se trouve essentiellement composé de bioxyde de cuivre et d'ammoniaque, dans le rapport de : bioxyde de cuivre 91,82 et ammoniaque 4,63.

3° Enfin, en évaporant à siccité les eaux mères décolorées par l'ébullition, on obtient un résidu formé par du chlorhydrate d'ammoniaque, soluble dans l'alcool, et par le chlorure de platine biammoniacal de M. Reiset, sel insoluble dans le même dissolvant.

La séparation des deux sels se fait avec facilité et l'analyse du sel de platine nous a fourni des nombres identiques avec ceux que M. Reiset a obtenus : $PtCl, 2AzH^3$.

Les réactions que nous venons d'énumérer nous semblent suffisantes pour justifier le rapprochement que nous avons fait entre le chlorure ammoniacal de cuivre et de platine et les bases ammonio-métalliques. Une étude plus complète des réactions et des produits auxquels cette nouvelle combinaison donne lieu nous mènerait trop loin, en nous écartant du but désigné par le titre de ce Mémoire.

THÉORIE GÉNÉRALE DE L'EXERCICE DE L'AFFINITÉ;

PAR M. E. MAUMENÉ.

Présenté à l'Académie des Sciences, par M. DUMAS le 7 mars 1864, et par M. PASTEUR le 30 mai 1864.

I. Lorsque deux ou plusieurs corps sont mis en présence et exercent leurs affinités chimiques, ces corps obéissent à des règles dont on n'a pas jusqu'à présent une connaissance exacte.

II. L'acide sulfurique agit-il sur un métal, on ne voit, généralement, dans leur action réciproque, pas autre chose que M et SO^3, et faisant abstraction de HO, quand l'opération a lieu pour l'acide concentré, à une température plus ou moins haute, on représente la réaction par la formule très-simple

$$M + 2SO^3 = MO.SO^3 + SO^2.$$

Le résultat le plus saillant de la réaction est bien conforme à cette égalité dans quelques cas; mais il n'est pas toujours le seul : avec certains métaux, on voit apparaître une quantité variable de sulfure; avec d'autres, une quantité plus ou moins grande de soufre (*).

Comment expliquer ces *accidents?* Jusqu'ici nous n'avons aucune règle précise.

III. Examine-t-on l'action de l'acide azotique sur les métaux, l'accident prend plus d'importance. Tandis que l'acide *concentré* donne un azotate, ou un acide métallique, et pas d'ammoniaque, l'acide *étendu* produit des quantités plus ou moins grandes de cette dernière, et c'est là un accident grave. On donne de cet accident une soi-disant explication. L'ammoniaque ne peut provenir que de l'eau, et on

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 311.

[illegible] bien que l'eau détermine sa formation; mais l'acide concentré contient déjà de l'eau : pourquoi ne donne-t-il pas d'ammoniaque?

On ne le dit pas davantage.

Je pourrais citer de bien plus nombreux exemples.

[illegible] Il est facile de se rendre compte de tous ces faits : il suffit de considérer d'une manière exacte les vraies circonstances dans lesquelles l'affinité s'exerce et d'appliquer à ces circonstances les règles bien connues.

[illegible] Lorsqu'on introduit dans une cornue 1 équivalent de cuivre et 2 équivalents d'acide sulfurique, d'après la formule que j'ai rappelée tout à l'heure, est-ce bien entre ces deux matières que l'affinité va s'exercer? Certainement, si on prolonge l'expérience tant que le dégagement d'acide sulfureux (signe le plus sensible de l'action chimique) vient à se manifester, il est vrai de dire que le *total des actions chimiques* provient de ces deux poids de matière; mais combien y a-t-il eu d'actions chimiques? entre quels corps s'est exercée l'affinité?

Entre tous les corps simples contenus dans le vase, c'est-à-dire Cu, S, O et H, ou, si l'on veut, entre Cu, SO^3 et HO.

[illegible] Comment l'affinité s'est-elle exercée? par des poids autres que ceux que nous pouvons déterminer et qui ne sont pas du tout les mêmes que ceux dont on a chargé la cornue.

En effet, s'il est une règle certaine, c'est que l'action chimique ne s'exerce qu'au contact, c'est-à-dire à une distance infiniment petite. Donc l'action du cuivre Cu et de l'acide sulfurique $SO^3.HO$ ne peut avoir lieu qu'entre les molécules des deux corps situées à une distance infiniment petite de la surface de *séparation*.

Mais il est une autre règle non moins certaine, c'est que toute action est égale à la réaction. L'action du cuivre sur l'acide sulfurique est égale à la réaction de l'acide sulfurique sur le cuivre, et par conséquent la distance infiniment petite jusqu'à laquelle s'étendent les molécules de

cuivre et d'acide qui peuvent agir est exactement la même des deux côtés de la surface qui les sépare (*).

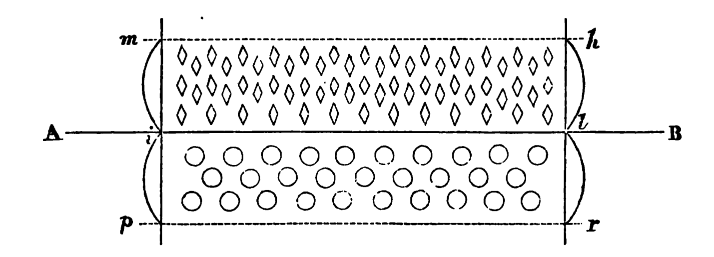
Ce ne sont donc pas les masses entières des deux corps logés dans la cornue qui exercent immédiatement la réac-

---

(*) Il est bon de montrer combien j'ai pris soin d'éliminer toute hypothèse.

Soit AB la surface de séparation d'un solide et d'un liquide, ou de deux liquides incapables de se mêler, par exemple du cuivre et de l'acide sulfurique dont nous allons parler dans un instant. On ignore si les molécules du cuivre sont octaédriques, mais je les représente par un losange uniquement pour faciliter la conception de la figure; par la même raison, je représente les molécules d'acide sous la forme de cercles.

On ignore, en outre, si le métal agit sur l'acide par *une* molécule sur *une*, ou *une* sur *deux*, etc.



On ignore la disposition vraie de ces molécules, en un mot tout ce qui touche à la structure moléculaire, au volume atomique, etc.

La seule chose certaine, incontestable, c'est la réciprocité d'action, axiome fondamental de la mécanique.

On peut donc dire : si l'action du cuivre sur l'acide se fait sentir à une certaine distance, à une certaine profondeur *ip* ou *lr* (que cette profondeur comprenne une, deux, trois molécules, même une fraction, peu importe), l'action réciproque de l'acide sur le cuivre pénètre rigoureusement à la même profondeur dans le métal *im* ou *lh* (que cette profondeur comprenne une, deux,..., *n* molécules, — *n* étant un nombre quelconque).

Donc l'action chimique s'étend dans le cuivre et dans l'acide jusqu'aux lignes *mh* et *pr*, toutes deux parallèles à la surface de séparation et situées rigoureusement à la même distance.

Donc enfin les deux couches dans lesquelles a lieu l'action chimique, dans lesquelles L'AFFINITÉ S'EXERCE, sont deux couches infiniment minces et d'*égale épaisseur*.

SANS AUCUNE HYPOTHÈSE.

tion chimique, CE SONT DEUX COUCHES INFINIMENT MINCES ET D'ÉGALE ÉPAISSEUR.

VII. Maintenant, rien de plus facile que de connaître les véritables poids de matière entre lesquels l'affinité s'exerce, car ces deux couches d'égale épaisseur ont des poids proportionnels à leurs densités. Si donc nous appelons M le poids du métal ou autre corps dont la densité est D, M′ le poids de l'acide ou autre corps dont la densité est D′, nous aurons la proportion

$$M : M' :: D : D'.$$

Appliquons cette formule, et nous allons faire paraître avec la plus grande évidence la cause des *phénomènes principaux* de nos expériences, et aussi la cause des autres phénomènes regardés comme des *accidents*.

VIII. Prenons pour exemple l'acide sulfurique et le cuivre.

On a pour ce métal : D = 8,788 ; équivalent, 32, ce qui donne la proportion

$$8,788 : 1,85 :: 32 : M' = 6,736 \quad \text{et} \quad \frac{49}{6,736} = 7,42,$$

ce qui conduit aux égalités suivantes :

Si l'action du cuivre sur l'oxygène est prédominante,

$$74\,Cu + 10\,SO^3.HO = 40\,CuO + 10\,CuS + 24\,Cu + 10\,HO,$$

et, si l'action du cuivre sur le soufre l'emporte,

$$74\,Cu + 10\,SO^3.HO = 10\,Cu^2S + 24\,Cu^2O + 6\,CuO + 10\,HO.$$

L'expérience a depuis longtemps prononcé. Dans le travail que j'ai rappelé en commençant, j'ai donné, avec de grands détails, les résultats de l'action de Cu sur l'acide $SO^3.HO$, et cette étude va me servir aujourd'hui pour contrôler la théorie nouvelle. Passons brièvement en revue les faits signalés par mes analyses, et nous allons juger de leur accord avec les prévisions théoriques. Voici les faits :

« Au moment même où la décomposition de l'acide sulfurique s'annonce par le dégagement du gaz sulfureux, le liquide se trouble et laisse déposer une matière brune très-altérable à l'air, et qui n'est autre que du protosulfure de cuivre. »

Ainsi, notre deuxième formule est la vraie; c'est l'action sur le soufre qui l'emporte, et nous allons chercher si toutes ses indications sont vérifiées par l'expérience. Si l'action initiale, l'action directe du cuivre sur l'acide sulfurique $SO^3.HO$ est bien représentée par cette formule

$$(1)\quad 74\,Cu + 10\,SO^3.HO = 10\,Cu^2S + 24\,Cu^2O + 6\,CuO + 10\,HO,$$

que deviennent les substances produites?

Pour le savoir, appliquons à chacune de ces substances la formule générale.

Cette formule, appliquée aux $24Cu^2O$ et aux $6CuO$, donne (après un calcul assez long que je supprime, parce que j'en vais faire un tout semblable pour le protosulfure) les résultats définitifs qu'on peut prévoir, c'est-à-dire :

$$(2)\quad 6\,CuO + 6\,SO^3.HO = 6\,CuO.SO^3 + 6\,HO,$$

$$(3)\quad 24\,Cu^2O + 72\,SO^3.HO = 48\,CuO.SO^3 + 24\,SO^2 + 72\,HO.$$

Pour les $10Cu^2S$, je ne supprimerai aucun détail; la complication des faits annoncés antérieurement va démontrer la justesse de la théorie ou la condamner sans retour. Il faut donc ne rien négliger.

« Le protosulfure, ai-je ajouté, après sa formation ne tarde pas à s'unir avec de l'oxyde de cuivre pour donner un composé

$$Cu^5S^2O = 2\,Cu^2S.CuO. »$$

Ce résultat s'explique très-clairement par la théorie. Le protosulfure qui a pu résister pendant quelques instants à l'action de l'acide cède bientôt à cette action, et si nous voulons savoir exactement en quoi cette action consiste, il

faut poser la proportion

$$D(\text{de } Cu^2S \quad \text{ou} \quad Cu^2S.HO) : 1,85 :: 80 : M' =$$

Si nous avions la valeur de D, nous pourrions déterminer M'. Or le protosulfure formé dans notre expérience est du protosulfure hydraté $Cu^2S.HO$, ce que prouvent :

1° Son analyse;

2° La propriété, que j'ai reconnue, d'être très-altérable à l'air;

3° La formule (1), si elle est vraie; car avec les $10Cu^2S$ elle annonce la production de $10HO$.

La densité du protosulfure de cuivre naturel est 5,695, et l'on a :

Cu^2S a pour volume........... $\frac{80}{5,695} = 14,00$

HO........................ $\frac{9}{1} = 9,00$

$Cu^2S.HO$ a donc.............. $\frac{89}{x} = 23,00$

Sa densité x est par conséquent égale à $\frac{89}{23} = 3,87$, avec une approximation d'autant plus grande que Cu^2S et HO sont réunis par une faible affinité, condition dans laquelle on observe en général les moindres changements de volume.

Introduisons cette densité dans notre proportion, et nous aurons

$$3,87 : 1,85 :: 80 : M',$$

d'où

$$M' = 38,2 \quad \text{et} \quad \frac{49}{38,2} = 1,28;$$

par conséquent la réaction de $Cu^2S.HO$ sur $SO^3.HO$ a lieu entre

$$12,8\,Cu^2S.HO \quad \text{et} \quad 10\,SO^3.HO;$$

mais l'action chimique initiale n'a produit que $10Cu^2S.HO$.

Cette masse agira donc sur la quantité d'acide déterminée par la proportion

$$12,8 : 10 :: 10 : x = 7,8.$$

C'est assez près de 8 pour me permettre d'admettre ce dernier chiffre, ce qui donne

$$(4) \quad 10Cu^2S.HO + 8SO^3.HO = 4\overline{Cu^2S}^2.CuO + 10SO^2 + 18HO,$$

ce qui s'accorde parfaitement, d'une part avec la transformation rapide du protosulfure en oxysulfure, et de l'autre avec le dégagement tumultueux de l'acide SO^2.

Continuons. « Celui-ci (l'oxysulfure $\overline{Cu^2S}^2.CuO$) perd ensuite 2 équivalents de cuivre et devient

$$Cu^3S^2O = \overline{CuS}^2.CuO. »$$

Pour confirmer ce troisième résultat, il suffit de calculer la densité de l'oxysulfure et d'appliquer toujours la formule générale. Je crois inutile de donner ce calcul, je me borne à dire qu'il conduit, avec une très-grande approximation, à la formule

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\overline{Cu^2S}^2.CuO + 16SO^3.HO \\ = 4\overline{CuS}^2.CuO + 8CuO.SO^3 + 8SO^2 + 16HO, \end{array} \right.$$

et cette formule montre d'une manière bien claire la formation du deuxième oxysulfure $\overline{CuS}^2.CuO$.

Allons plus loin : j'ai encore observé que « ce dernier se combine avec de l'oxyde de cuivre de manière que le produit final est généralement formé de sulfure et d'oxyde à équivalents égaux. »

Ce quatrième résultat est confirmé comme les précédents : on trouve

$$(6) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\overline{CuS}^2.CuO + 16SO^3.HO \\ = 4CuS.CuO + 4CuO.SO^3 + 16SO^2 + 16HO. \end{array} \right.$$

A ce point l'action chimique n'est pas épuisée. L'oxysulfure $CuS.CuO$ peut encore agir sur l'acide sulfurique, et l'on trouve pour son action la formule

$$(7)\quad 4CuS.CuO + 20SO^3.HO = 8CuO.SO^3 + 16SO^2 + 20HO,$$

c'est-à-dire que si les matières successivement produites sont toujours bien réellement baignées par de l'acide $SO^3.HO$, cet oxysulfure lui-même doit disparaître et ne laisser en définitive que du sulfate de cuivre et de l'eau dans le ballon, tandis qu'il s'est dégagé de l'acide sulfureux.

Dans mes anciennes expériences, je n'ai pas constaté cette disparition complète : il est resté un peu d'oxysulfure $CuS.CuO$. $7^{gr},925$ de cuivre ont laissé 0,203. Mais il est bien facile de se rendre compte de cette différence. Les $7^{gr},925$ de cuivre ont été chauffés avec $24^{gr},5$ d'acide sulfurique, c'est-à-dire 2 équivalents, et il est bien évident que l'acide ne s'est pas conservé jusqu'à la fin à l'état de $SO^3.HO$. Bien loin de là, quand il ne reste plus que 1 centième de l'acide, ce centième est $SO^3.100HO$, c'est-à-dire de l'eau presque pure. Par conséquent, l'oxysulfure devient peu attaquable, et si l'on voit persister une certaine quantité de ce corps, c'est qu'il est évidemment impossible d'amener sa destruction par un acide aussi affaibli.

J'ai fait une expérience disposée de manière à conserver l'acide à l'état $SO^3.HO$, ou à très-peu près, pendant toute l'action : 10 grammes de cuivre pur ont été soumis à 1531 grammes d'acide ou 100 équivalents. Dans ces conditions, où l'acide ne s'affaiblit qu'*au cinquantième,* on n'a pas vu d'eau se séparer et passer dans le tube, comme on le voit dans les opérations ordinaires. Il n'est pas resté trace d'oxysulfure ni de cuivre métallique.

Maintenant, nous pouvons résumer ces réactions si nombreuses et voir à quoi revient leur ensemble pour le comparer avec la formule classique. Voici ce résumé :

	MATIÈRES EMPLOYÉES			MATIÈRES PRODUITES			
	Accidentelles.	Essentielles.		Durables.			Passagères.
Action réelle du cuivre sur l'acide sulfurique.......	(1)	74Cu	+ 10SO^3.HO				6CuO 24Cu^2O 10Cu^2S.HO
Actions secondaires des oxydes et sulfures sur l'acide sulfurique..	(2) 6CuO		6	6CuO.SO^3		+ 6HO	
	(3) 24Cu^2O		72	18	+24SO^2	72	
	(4) 10Cu^2S.HO		8		10	18	4$\overline{Cu^2S}^2$.CuO
	(5) 4$\overline{Cu^2S}^2$.CuO		16	8	8	16	4$\overline{CuS}^2$.CuO
	(6) 4$\overline{CuS}^2$.CuO		16	4	16	16	4CuS.CuO
	(7) 4CuS.CuO		20	8	16	20	
Total des actions chimiques ..		74Cu	+148SO^3.HO	74CuO.SO^3	+74SO^2	+148HO	

Ou, en simplifiant,

$$Cu + 2SO^3.HO = CuO.SO^3 + SO^2 + 2HO,$$

c'est-à-dire la formule classique ordinaire.

Cette confirmation remarquable ne laissera, je l'espère, aucun doute sur la vérité de la théorie.

On peut dans ce tableau faire plusieurs remarques :

1° Ni le sulfate de cuivre ni l'acide sulfureux ne sont les produits réels et directs de l'action du métal sur l'acide sulfurique ; ils ne sont que les *accidents*.

2° Le contact du métal et de l'acide occasionne six actions chimiques secondaires dont les effets réunis font naître le sulfate et l'acide sulfureux.

IX. Il serait, on le voit, difficile de représenter plus exactement, jusque dans les plus minutieux détails, des opérations dont nous n'avions pas, à beaucoup près, la connaissance exacte et entière.

Prenons encore pour exemple l'acide sulfurique et le plomb ; nous aurons

$$M : M' :: 11,35 : 1,85.$$

Choisissons pour M l'équivalent du plomb, 103,5 (M. Dumas), et nous trouverons pour M′ le nombre réel des équivalents d'acide qui agissent sur cet équivalent de plomb,

$$11,35 : 1,85 :: 103,5 : M' = 16,87,$$

et comme $\frac{49}{16,87} = 2,9$ (2,904 exactement), les masses de métal et d'acide entre lesquelles a lieu l'action chimique *directe* sont :

1 équivalent de Pb et $\frac{1}{2,9}$ équivalent d'acide $SO^3.HO$,

ou, ce qui revient au même,

29 équivalents de Pb et 10 équivalents de $SO^3.HO$.

Telles sont réellement les quantités de matière entre lesquelles a lieu l'action proprement dite de l'acide sulfurique monohydraté sur le plomb. Elles sont bien différentes de celles qu'on a placées dans la cornue pour se conformer à la formule jusqu'à présent adoptée.

Cherchons quelle doit être l'action de ces deux masses.

Le plomb peut exercer son influence chimique, son affinité, sur le soufre et sur l'oxygène; il n'en exerce aucune sur l'hydrogène. Nous aurons donc :

1° L'affinité du plomb pour l'oxygène, qui pourra produire la décomposition de l'acide SO^3 et, dans certaines conditions, celle de l'eau HO. Cette affinité, d'après laquelle l'oxyde de plomb prend naissance, sera favorisée (physiquement et non chimiquement) par l'affinité de cet oxyde pour l'acide sulfurique *environnant* et sera très-puissante.

2° L'affinité du plomb pour le soufre, qui est par elle-même aussi très-puissante et qui sera favorisée (celle-ci chimiquement) par le concours de la précédente.

Si l'action du plomb sur l'oxygène est prédominante, nous aurons, *dans les conditions de l'expérience*,

$$(1) \quad 29\,Pb + 10\,SO^3.HO = 29\,PbO + SO + 9\,S + 10\,HO.$$

Les matières ainsi produites réagiront presque immédiatement sur l'acide sulfurique dont elles sont baignées, et nous ne pourrons les saisir ni l'une ni l'autre.

Si l'action du plomb sur le soufre l'emporte, au contraire, nous aurons cette autre formule

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} 29\,Pb + 10\,SO^3.HO \\ = 7{,}25\,PbS + 2{,}75\,PbO.SO^3 + 19\,PbO + 10\,HO, \end{array} \right.$$

et cette fois nous pourrons saisir le sulfure de plomb; car, malgré son mélange avec le sulfate, son abondance et la faiblesse de l'action que l'acide sulfurique environnant peut exercer sur lui permettent de bien distinguer sa couleur noire, et de vérifier sa présence par l'analyse.

C'est ce dernier résultat que fournit l'expérience, et il est facile de voir que le sulfure ne pourra échapper; car sa formation continuera pendant toute la durée de l'action des matières de la cornue. En effet, aussitôt qu'une certaine quantité d'acide a été décomposée par le plomb, l'eau abandonnée se combine à 1 équivalent d'acide environnant, pour constituer de l'acide $SO^3.2HO$; or on trouve pour cet acide, dont la densité est 1,78, l'égalité

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{l} 36Pb + 10SO^3.\overline{HO}^2 \\ = 8,925PbS + 1,075PbO.SO^3 + 26PbO + 20HO; \end{array} \right.$$

donc cet acide étendu *donnerait* proportionnellement plus de sulfure.

Ainsi le sulfure ne cessera pas de se produire, et sa conservation sera de plus en plus facile, car, l'acide concentré ne le détruisant pas avec promptitude, l'acide affaibli ne saurait le faire disparaître.

X. Voici quelques détails sur les faits qu'on observe :

Pour nous diriger dans l'application des formules, nous devons évidemment chercher en premier lieu quelle est la véritable action de l'acide $SO^3.HO$ sur le sulfure PbS. On peut faire cette étude d'abord théoriquement.

L'équivalent du sulfure PbS = 119,5; sa densité 7,58; on a donc

$$7,58 : 1,85 :: 119,5 : M' = 29,17 \quad \text{et} \quad \frac{49}{29,17} = 1,68;$$

par conséquent l'action a lieu entre

$$(4)\quad \left\{ \begin{array}{l} 17PbS + 10SO^3.HO \\ = 2,5PbO.SO^3 + 14,5PbS + 10SO^2 + 10HO, \end{array} \right.$$

c'est-à-dire que l'action doit être faible comme je l'ai dit plus haut; on en voit clairement la raison.

Il faut ensuite faire l'étude expérimentale.

2 grammes de galène cubique, pulvérisés très-finement, chauffés avec 3 à 4 grammes d'acide concentré, s'attaquent

lentement et produisent de l'acide sulfureux et du sulfate d'une grande blancheur formant une couche à la superficie de la galène déposée.

Nous ne devons donc pas nous attendre à obtenir tout le sulfure produit.

Toutefois, on observe des différences très-notables dans les résultats, suivant les conditions de l'expérience. On peut employer tantôt le plomb en masse, par exemple les demi-balles de plomb pauvre, et tantôt en copeaux très-fins comme on en obtient sur le tour en arrosant d'eau. On peut d'un autre côté faire agir sur le plomb une grande ou une petite masse d'acide, ce qui est loin d'être indifférent pour les actions secondaires. Les différences des résultats dans ces conditions diverses peuvent être prévues; elles se réalisent parfaitement.

Prend-on du plomb en copeaux fins et une faible quantité d'acide (à peu près comme on le ferait pour une préparation d'acide sulfureux), le sulfure se conserve presque en entier. J'ai chauffé dans un ballon 1 équivalent de plomb ($10^{gr},35$) avec 5 équivalents d'acide pur et concentré ($24^{gr},5$). La masse obtenue est d'un gris foncé. Lavée et séchée, elle pèse $14^{gr},340$. Or, en calculant quel doit être le résultat final de l'action directe et des actions secondaires, on trouve la formule

$$(5) \qquad 4Pb + 4SO^3.HO = PbS + 3PbO.SO^3 + 4HO,$$

d'après laquelle $10^{gr},35$ de plomb doivent donner 14,350 de sulfate et sulfure (*). Cette formule n'annonce pas

(*) Il est bien facile de trouver cette formule. Les 19 PbO de la formule (2) donnent dans l'action secondaire 19 PbO.SO^3, en s'unissant avec 19 SO^3.HO. La somme des actions est donc

$$29Pb + 29SO^3.HO = 7,25 PbS + 21,75 PbO.S^3 + 29 HO,$$

et comme

$$7,25 = \tfrac{1}{3} 21,75,$$

on peut écrire

$$4Pb + 4SO^3.HO = PbS + 3PbO.SO^3 + 4HO.$$

d'acide sulfureux, et en effet il ne s'en produit que des traces.

Prend-on au contraire du plomb en copeaux épais, ou en masse, et une forte dose d'acide (pour conserver l'état $SO^3.HO$ pendant toute la durée de l'expérience), les apparences changent et l'on pourrait croire que les choses ont complétement cessé d'être les mêmes.

Une partie d'une demi-balle de plomb pauvre ($2^{gr},218$) chauffée avec 10 centimètres cubes ou $18^{gr},4$ d'acide (17,5 équivalents), est attaquée lentement sur un feu très-doux; on ne voit apparaître dans le liquide que le sulfate parfaitement blanc. Mais si l'on examine le fragment métallique, sa surface rugueuse, très-grise, provoque une attention dont la loupe ou le microscope montrent bientôt l'importance. Toute la surface est couverte d'un enduit de PbS, gris foncé, d'aspect un peu gras, comme s'il avait fondu; cet enduit est fendillé irrégulièrement, et chaque fissure est en partie occupée par du sulfate blanc que le frottement du doigt n'enlève pas. Le mercure permet d'isoler facilement le sulfure et de bien constater sa présence. Le dégagement d'acide sulfureux se rapporte exactement à la quantité de sulfure non conservée.

Il résulte de ces faits plusieurs conséquences :

1° Le sulfate de plomb est un produit direct de l'action de l'acide $SO^3.HO$ sur le plomb; mais il y a un autre produit tout aussi essentiel, le sulfure PbS, dont la formation n'était aucunement prévue dans les théories admises.

2° L'acide sulfureux est un *accident*. Il ne résulte pas directement de l'action du métal sur l'acide. Il prend naissance seulement dans l'action secondaire de l'acide concentré sur le sulfure PbS. La proportion de l'acide sulfureux est de 4 équivalents pour 1 de sulfure. Lorsque *les condi-s de l'expérience* permettent l'attaque complète du e, l'acide sulfureux développé atteint la proportion 'valent pour chaque équivalent de plomb attaqué.

En effet, la formule (5) montre que 4 équivalents de Pb donnent 1 équivalent de PbS, et, d'après la formule (4), cet équivalent de PbS donne 4 équivalents de SO^2. Alors l'acide SO^2 *paraît* conforme à la formule classique

$$Pb + 2SO^3.HO = PbO.SO^3 + SO^2 + 2HO,$$

mais ce n'est qu'une apparence; car, *dans d'autres conditions*, l'acide sulfureux dégagé est presque réduit à zéro, ce dont ma théorie donne si clairement l'explication.

XI. Considérons maintenant l'action de l'acide sulfurique sur le zinc. On a pour ce métal (équivalent, 32,5; densité, 7,2)

$$7,2 : 1,85 :: 32,5 : M' = 8,35,$$

et comme

$$\frac{49}{8,35} = 5,87,$$

l'action initiale *réelle* du métal sur l'acide a lieu entre

$$59Zn + 10SO^3.HO.$$

Si le zinc avait de l'action sur le soufre plus que sur l'oxygène, on aurait

$$(a)\quad 59Zn + 10SO^3.HO = 10ZnS + 40ZnO + 9Zn + 10H.$$

Mais il est bien certain que l'action du métal sur l'oxygène est beaucoup plus grande que sur le soufre. Si cependant cette dernière peut se produire, on aura

$$59Zn + 10SO^3.HO = 40ZnO + 10ZnS + 9Zn + 10H,$$

c'est-à-dire exactement la même formule.

Si cette action du soufre ne pouvait avoir lieu dans les conditions de l'expérience, la formule deviendrait

$$(b)\quad 59Zn + 10SO^3.HO = 40ZnO + 19Zn + 10S + 10H\ (*),$$

(*) On ne peut admettre une décomposition partielle de l'acide SO^3 en présence d'un excès de Zn, et quand on admet la décomposition de l'eau; car on

ou peut-être

$(b')\quad 59Zn + 10SO^3.HO = 40ZnO + 19Zn + 10HS.$

Enfin, si l'on considère que dans le cas de l'acide étendu, l'acide SO^3 n'éprouve aucune décomposition, tandis que l'eau se décompose tout entière, on peut se demander si l'acide SO^3, très-stable par lui-même et dont l'oxygène seul est influencé par l'affinité du métal, ne résistera pas à cette influence, surtout en présence de ZnO avec lequel il peut s'unir dans des conditions encore favorables? On aurait alors

$(c)\quad 59Zn + 10SO^3.HO = 10ZnO.SO^3 + 49Zn + 10H.$

Quelle formule est la vraie, (*a*), (*b*), (*b'*), ou (*c*)?

Consultons l'expérience :

$2^{gr},657$ zinc distillé ont été introduits dans un tube bouché avec 10 centimètres cubes ou $18^{gr},4$ d'acide pur et concentré. Si l'on chauffe seulement l'extrémité du tube, l'action se produit lentement vers 180 degrés et donne un dégagement régulier d'hydrogène parfaitement pur. Le volume du gaz est 162 centimètres cubes à + 15 degrés et 0,759.

Il n'apparaît aucune trace de soufre : il se produit très-peu d'acide sulfureux.

J'ai obtenu plusieurs fois ce résultat.

$1^{gr},148$ ont produit $68^{cc},5$ à + $14°,8$ et 0,757 (il est resté un petit fragment de zinc).

$2^{gr},505$ ont produit 152 centimètres cubes à + $17°,5$ et 0,758 (il est encore resté un petit fragment de métal, à peu près 7 milligrammes).

aurait

$$59Zn + 10SO^3.HO = 30ZnO + 29Zn + 10SO + 10H,$$
$$59Zn + 10SO^3.HO = 20ZnO + 39Zn + 10SO^2 + 10H,$$

qui contiennent de l'acide SO ou SO^2 en présence de H naissant, ce ssible. ZnO subsiste pour s'unir à SO^3.

J'ajoute tout de suite que parfois du soufre se sépare, et de l'acide sulfureux apparaît avec une certaine abondance. La manière de chauffer suffit pour produire cette différence. Les mêmes quantités de matière chauffées dans un tube plus large, de façon à être chauffées davantage et à subir plus rapidement les actions secondaires, présentent cet autre résultat. La plus petite trace de matière organique amène un tumulte violent et la séparation du soufre.

Le volume d'hydrogène obtenu correspond à 10H pour 59Zn ou 0,169 équivalent H pour 1 équivalent Zn. Jamais ce volume n'est plus grand.

Ce volume prouve d'abord que la formule (*c*) ne peut être adoptée. En effet, 10 équivalents H correspondent à 10Zn du sulfate formé; les 49Zn restés inactifs produiraient dans les actions secondaires 49H, et on devrait avoir en somme 59H pour 59Zn ou 1 pour 1 au lieu de 0,169 pour 1.

Restent les formules (*a*), (*b*), (*b'*).

Or la formule (*b'*) n'est pas admissible, puisqu'il se dégage de l'hydrogène pur.

Il faut donc seulement décider entre (*a*) et (*b*).

C'est la première (*a*) qui est la véritable.

Pourquoi le sulfure de zinc ne prendrait-il pas naissance? La température à laquelle il se décompose, et par conséquent au-dessous de laquelle il peut subsister, est supérieure de beaucoup à celle de l'expérience, c'est-à-dire à celle où l'hydrogène se sépare. Il n'y a aucune raison pour ne pas admettre sa présence. Il est vrai qu'on ne le voit pas apparaître; mais on peut très-aisément expliquer son absence : il se décompose au contact de l'acide $SO^3.HO$, bien au-dessous de la température du dégagement d'hydrogène; par conséquent, aussitôt formé par l'action initiale, aussitôt il est détruit par l'action secondaire.

1 gramme de blende brune (de Lembourg) pulvérisée finement a été traité par 7 à 8 grammes d'acide $SO^3.HO$. L'action s'établit vers 120 à 125 degrés. Il se sépare beau-

coup de soufre, et d'abord des traces d'hydrogène sulfuré. Au bout de quelques instants, l'acide sulfureux se dégage et du soufre tapisse les parois du tube. Par refroidissement l'acide se prend en masse.

La théorie explique nettement ces faits. L'équivalent $ZnS = 48,5$; la densité $= 4,16$.

On a

$$4,16 : 1,85 :: 48,5 : M' = 21,6 \quad \text{et} \quad \frac{49}{21,6} = 2,27.$$

Donc l'action a lieu entre

$$23ZnS + 10SO^3.HO = 23ZnO + 10HO + 3SO^2 + SO + 29S.$$

Il doit se former beaucoup de sulfate et se séparer beaucoup de soufre : c'est ce qui a eu lieu. Il se fait de l'acide SO^2 directement d'abord, puis par l'action de $SO^3.HO$ sur SO, ou sur une partie des $29S$. Les traces d'hydrogène sulfuré sont accidentelles.

Rien de plus facile que de comprendre ainsi les *apparences* de l'action du zinc sur l'acide $SO^3.HO$.

Lorsque l'action est lente, ce qui a toujours lieu en opérant, comme je l'ai fait très-souvent, dans des tubes étroits avec une assez grande masse d'acide, on conçoit que le soufre ne se montre pas.

En second lieu, on peut concevoir que le dégagement d'hydrogène ne dépasse pas $10H$ pour $59Zn$ ou $0,169$ pour 1.

Il semble au premier abord qu'on devrait obtenir plus d'hydrogène, car les $9Zn$ restés inactifs devraient donner à une deuxième époque une action semblable et proportionnelle à celle des 59, ce qui conduit au calcul suivant :

$$9Zn \text{ donneraient } 10H \times \frac{9}{59}$$

$$\text{et laisseraient } 9 \times \frac{9}{59} \text{ zinc inactif;}$$

ces $9 \times \frac{9}{59}$ donneraient $10\,H \times \frac{9 \times \frac{9}{59}}{59}$ ou $10\,H \times \left(\frac{9}{59}\right)^2$

et laisseraient $9 \times \left(\frac{9}{59}\right)^2$ zinc inactif;

ces $9 \times \left(\frac{9}{59}\right)^2$ donneraient $10\,H \times \frac{9 \times \left(\frac{9}{59}\right)^2}{59}$ ou $10\,H \times \left(\frac{9}{59}\right)^3$

et laisseraient $9 \times \left(\frac{9}{59}\right)^3$ zinc inactif;

et ainsi de suite. La somme des dégagements successifs est celle des termes d'une progression géométrique décroissante prolongée indéfiniment. Le premier terme est $10 \times \frac{9}{59}$, et la raison $\frac{9}{19}$. Par conséquent, la somme est

$$\frac{10\,H \times \frac{9}{59}}{1 - \frac{9}{59}} = \frac{9}{5}\,H.$$

Lorsque le zinc est dissous, on devrait recueillir $10 + \frac{9}{5}$ ou 11,8 équivalents d'hydrogène pour 59 de Zn.

Mais les 9Zn restés inactifs peuvent être dissous d'une autre manière. En effet, ils ne peuvent pas agir sur l'acide environnant avant les 40ZnO qui existent *dans la même couche* et les environnent de toutes parts. Il est donc rationnel d'admettre que les 40ZnO formeront du $ZnO.SO^3$ avant que l'acide atteigne les 9Zn, et que ce sulfate agira le premier sur le zinc pour produire une réaction que nous pouvons étudier à l'aide de la théorie.

La densité de $SO^3 = 1,98$ (M. Bussy).

La densité de $ZnO = 5,6$

$$\text{Le volume de } SO^3 = \frac{40}{1,98} = 20,20$$

$$\text{Le volume de } ZnO = \frac{40,5}{5,6} = \underline{7,23}$$

Le volume de $ZnO.SO^3$ est donc 27,43

$$\text{et sa densité } \frac{80,5}{27,43} = 2,93 \text{ à très-peu près.}$$

Ce qui donne

$$2,93 : 7,2 :: 80,5 : M' = 19,7, \quad \frac{32,5}{19,7} = 1,65,$$

c'est-à-dire que l'action du zinc sur le sulfate peut avoir lieu entre

$$16,5ZnO.SO^3 + 10Zn = 11,5ZnO.SO^3 + 15ZnO + 5SO.$$

Ainsi 10 Zn *peuvent* être oxydés et mis en dissolution *sans dégagement d'hydrogène.* Il suffit pour cela de

$$16,5ZnO.SO^3.$$

Or, nous avons seulement 9 Zn qui n'exigeraient pas plus de $14,85ZnO.SO^3$, et, avant d'être atteints par l'acide $SO^3.HO$, ils peuvent être entourés de $40ZnO.SO^3$.

Est-ce ainsi que les choses se passent? Je le crois. Pour le démontrer avec toute la rigueur scientifique, il faudrait connaître la loi de ces actions intimes, et cette loi je ne la connais pas encore. C'est cette lacune qui m'oblige à nommer ma théorie comme je l'ai fait. Elle ne serait pas seulement la théorie de l'*exercice* de l'affinité, elle serait la théorie de l'affinité même, si, après avoir donné le premier membre des équations chimiques, elle nous donnait en même temps, sans aucune indétermination, le second membre avec ses véritables termes. J'espère y parvenir; mais

pour le moment, il me sera permis de dire, au moins, que la dernière hypothèse n'a rien d'invraisemblable, et est conforme à l'expérience.

La dissociation des éléments de l'acide concentré par l'action du zinc ne peut avoir lieu qu'à une température assez haute : on comprend aisément l'inactivité du métal à la température ordinaire.

Cette inactivité s'étend aux acides $SO^3.2HO$, $SO^3.3HO$ et $SO^3.4HO$. Je reviendrai sur ce sujet dans un autre Mémoire.

XII. Mais à un certain degré de dilution, comme on sait, l'acide commence à dégager l'hydrogène à la température ordinaire. A mesure que l'oxygène augmente, son affinité puissante tend de plus en plus à modifier les faits; l'acide SO^3 ne subit plus de décomposition, et le sulfate de zinc prend naissance directement. Pour bien saisir la marche de cette influence croissante de l'oxygène, on peut écrire le tableau suivant :

n $+ 10SO^3$	1 HO	$= 10ZnO.SO^3$	+ 49 Zn	+ 10 H		
+ 10 »	2 »	= 10 »	+ 40 »	+ 20 »	+ 10 ZnO	
+ 10 »	3 »	= 10 »	+ 35 »	+ 30 »	+ 20 »	
+ 10 »	4 »	= 10 »	+ 29 »	+ 40 »	+ 30 »	
+ 10 »	5 »	= 10 »	+ 23 »	+ 50 »	+ 40 »	
+ 10 »	6 »	= 10 »	+ 16 »	+ 60 »	+ 50 »	
+ 10 »	7 »	= 10 »	+ 8 »	+ 70 »	+ 60 »	
+ 10 »	8 »	= 10 »	+ »	+ 80 »	+ 70 »	
+ 10 »	9 »	= 10 »	+ »	+ 82 »	+ 72 »	+ 8 HO
+ 10 »	10 »	= 10 »	+ »	+ 84 »	+ 74 »	+ 16 HO

Les quatre premières lignes de ce tableau sont fausses : je les écris seulement pour aider à comprendre la comparaison entre les dernières, comparaison dont l'importance n'échappera certainement à personne.

Ce tableau montre que l'acide à 8 HO doit produire la plus grande action. En effet, avec des quantités d'eau

moindres, c'est-à-dire avec moins d'oxygène, l'affinité du soufre conserve plus de puissance; l'action ne peut avoir lieu qu'à l'aide de la chaleur en produisant du ZnS, et par suite du soufre, etc. L'acide à 8HO est le premier qui puisse donner une oxydation complète du zinc par la décomposition complète de l'eau sans décomposition de l'acide sulfurique. Tout se réunit pour favoriser l'action, car les affinités les plus puissantes se développent librement sans être arrêtées par un excès de zinc ou d'eau qui absorberait la chaleur dégagée.

La densité de l'acide $SO^3.8HO$ est de 1,350 (M. Bineau).

On le produit en ajoutant 63 kilogrammes ou litres d'eau à 49 kilogrammes d'acide sulfurique concentré. Le moyen le plus rapide pour obtenir l'hydrogène consisterait donc, d'après la théorie, à traiter le métal pur dans une masse d'environ quatre fois son poids de cet acide. (32^{kil},5 exigent 112 kilogrammes, ce qui n'est pas tout à fait trois fois et demie son poids. Il est bon d'en employer un peu plus.)

Je n'aurais pas développé cette série de détails si je ne pouvais lui faire subir une épreuve décisive par une critique expérimentale basée sur des faits bien connus.

M. de la Rive a étudié cette question. Il a trouvé, par des expériences nombreuses et très-délicates, que la densité de l'acide qui donne avec le zinc pur un dégagement très-rapide d'hydrogène présente la densité 1,328. Cet habile physicien a beaucoup approché du résultat vrai sans prétendre le toucher absolument (*). La différence de 1,328 à 1,350 est faible : on y verra, je l'espère, comme moi-même, une preuve éclatante de la vérité de ma théorie et de l'extrême précision avec laquelle elle permet de calculer ce résultat vrai.

M. de la Rive a établi que le liquide est celui qui conduit le mieux l'électricité. Nous pouvons composer ce li-

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 427.

quide de la manière la plus exacte, et c'est là un fait d'une très-grande importance. J'y reviendrai plus tard dans un Mémoire spécial.

XIII. Examinons maintenant l'action de l'acide azotique sur les corps simples, métalloïdes ou métaux.

Je considérerai trois variétés d'acide azotique employées fréquemment dans les laboratoires :

1° L'acide concentré $AzO^5.HO$, dont l'équivalent est 63, et la densité 1,51.

2° L'acide étendu, qu'on obtient en ajoutant à l'acide ordinaire son propre poids d'eau; l'acide ordinaire est à peu près $AzO^5.4HO$, son équivalent est 90. Or, si l'on ajoute le même poids d'eau 90, on ajoute 10 équivalents d'eau, et l'acide étendu est $AzO^5 + 14HO$, dont l'équivalent égale 180, et la densité 1,134.

3° L'acide très-étendu formé de 1 partie d'acide concentré $AzO^5.HO$, équivalent 63, auquel on ajoute 9 parties d'eau ou 9×63 ou 63 équivalents. Ce troisième acide est donc $AzO^5 + 64HO$; son équivalent égale 630; sa densité 1,035.

XIV. Étudions l'action de ces acides sur un même corps simple. Prenons d'abord pour exemple le phosphore ($D = 1,83$).

Quelle sera l'action de l'acide concentré?

On a :

$$1,83 : 1,51 :: 32 : M' = 26,4, \quad \frac{63}{26,4} = 2,39;$$

par conséquent l'action directe a lieu entre

$$24Ph + 10AzO^5.HO$$
$$= 20PhO^3 + 2Ph + HPh^2 + 3H^3Az + 7Az.$$

Je remarquerai seulement trois choses :

1° Combien cette formule rend sensible la cause de la violence de la réaction.

2° La formation de l'ammoniaque. Lorsqu'on examine

attentivement cette circonstance, on voit facilement que ce corps ne peut avoir qu'une existence passagère : sous l'influence de l'acide environnant, il est immédiatement détruit. Aussi n'en trouve-t-on pas dans l'acide phosphorique obtenu.

Dans les premières lignes de ce Mémoire, j'ai signalé l'espèce de contradiction qui existe entre les deux explications données jusqu'ici des différences d'action entre l'acide concentré et l'acide étendu. L'acide concentré renfermant de l'eau doit produire une certaine quantité d'ammoniaque, et on voit qu'en effet il en produit : mais cette ammoniaque est détruite au milieu des violences des actions secondaires.

3° Que quelle que soit la quantité d'acide employé, le phosphore doit toujours échapper en partie et laisser un résidu, ce que l'expérience confirme.

XV. Quelle sera maintenant l'action de l'acide étendu $AzO^5.14HO$? Nous avons

$$1,83 : 1,134 :: 32 : M' = 19,83 \quad \text{et} \quad \frac{180}{19,83} = 9,08.$$

Par conséquent, l'action réelle et directe a lieu entre

$$9Ph + AzO^5 + 14HO$$
$$= 6PhO^3 + PhO + 2H^3Ph + 5H + H^3Az,$$

formule qui montre :

1° Que l'action sera encore vive;

2° Que l'ammoniaque se forme cette fois avec tout l'azote et pourra se conserver en azotate ou en phosphate (M. Personne vient de signaler la présence de l'ammoniaque dans ces conditions) (*);

3° Que cette fois il ne reste aucun résidu.

XVI. Comparons maintenant l'action de ce même acide

(*) *Bulletin de la Société Chimique*, mars 1864, p. 163.

sur les deux autres métalloïdes de la même famille, sur l'arsénium et l'antimoine.

Nous aurons pour l'arsénium, dont l'équivalent égale 75 et la densité 5,74,

$$5,74 : 1,134 :: 75 : M' = 14,82, \quad \frac{180}{14,82} = 12,14.$$

Ainsi l'action se passe entre

$$12\,As + AzO^5 + 14\,HO = 6\,AsO^3 + 2\,AsH^3 + 2\,H^2As + 2\,As + H^3Az + HO.$$

D'après cette formule :

1° L'azote de l'acide est transformé tout entier en ammoniaque, et cette ammoniaque se conservera (*).

2° Il se forme beaucoup d'acide arsénieux; même après les actions secondaires, on retrouvera cet acide presque pur à cause de l'obstacle apporté par H^3As, H^2As et As^2 à l'oxydation. Il ne se formera que bien peu d'acide arsénique. M. Personne a reconnu ces deux faits (*).

3° Une certaine quantité d'arsénium échappe toujours à l'action de l'acide.

XVII. Passons à l'antimoine : son équivalent double égale 122, sa densité 6,70.

Nous avons donc

$$6,70 : 1,134 :: 122 : M' = 20,65, \quad \frac{180}{20,65} = 8,717.$$

Par conséquent, l'action a lieu entre

$$87\,Sb^2 + 10\,AzO^5.14\,HO = 26\,Sb^2O^3 + Sb^2O^2 + 60\,Sb^2 + 10\,H^3Az + 110\,HO.$$

D'après cette formule :

1° L'azote est encore transformé tout entier en ammoniaque et doit se retrouver en azotate (*).

(*) Travail de M. Personne déjà cité.

2° Il doit se produire de l'acide antimonieux. Cette production doit être pénible, à cause de la grande masse de Sb^2, qui ne subit aucune action et nuit au mouvement, puis à cause de la présence de l'excès $60 Sb^2$, qui absorbe la chaleur, et de celle des 110HO, qui affaiblissent l'acide. C'est ce que M. Personne a reconnu (*).

3° Une assez forte quantité d'antimoine doit toujours échapper, comme dans les cas précédents.

XVIII. Cherchons la mesure des quantités relatives d'ammoniaque produites par les trois corps.

1° *Phosphore.* — 9 équivalents produisent 1 d'ammoniaque.

100 grammes de phosphore donneront donc 0,5903 d'ammoniaque.

2° *Arsénium.* — 12 équivalents en laissent 2 inactifs.

Il faut 10 équivalents pour produire 1 d'ammoniaque.

100 grammes d'arsénium donneront 0,0227 d'ammoniaque.

3° *Antimoine.* — 87 équivalents en laissent 60 inactifs.

Il faut 27 équivalents pour produire 1 d'ammoniaque.

100 grammes d'antimoine produiront 0,0022 d'ammoniaque.

Ainsi les quantités produites par les trois corps sont entre elles :

Pour 100 de phosphore $0^{gr},5903$ d'ammoniaque, c'est-à-dire comme 100.

Pour 100 d'arsénium $0^{gr},0227$ d'ammoniaque, c'est-à-dire comme 38,46.

Pour 100 d'antimoine $0^{gr},0052$ d'ammoniaque, c'est-à-dire comme 8,81.

Ces résultats viennent d'être observés par M. Personne. D'après ce chimiste, le phosphore donne plus d'ammo-

---

(*) Travail de M. Personne déjà cité.

niaque que l'arsénium, et celui-ci plus que l'antimoine.

XIX. Examinons encore l'action de l'acide azotique sur l'étain. Nous aurons pour ce métal, dont l'équivalent est 59 et la densité 7,291, d'abord avec l'acide concentré :

$$7{,}291 : 1{,}51 :: 59 : M' = 12{,}22, \quad \frac{63}{12{,}22} = 5{,}15.$$

Ainsi, l'action directe est produite par

$$5Sn + AzO^5.HO = 5SnO + Az + HO,$$

formule d'après laquelle on conçoit aisément pourquoi l'action est si vive d'abord.

Maintenant, avec l'acide étendu $AzO^5 + 14HO$, nous aurons

$$7{,}291 : 1{,}134 :: 59 : M' = 9{,}18, \quad \frac{180}{9{,}18} = 19{,}6,$$

c'est-à-dire que l'action initiale, l'action directe, est exercée par

$$20Sn + AzO^5 14HO = 9SnO + 11Sn + H^3Az + 11HO.$$

Ce qui montre clairement que l'azote peut passer tout entier à l'état d'ammoniaque sans dégagement d'aucun gaz, et se conserver en azotate. Il n'y a pas de chaleur bien sensible; celle qui se produit réellement est absorbée par les 11 Sn et par la *fusion* des 9 SnO changés en azotate dans l'action secondaire.

Tous ces faits sont bien connus depuis longtemps.

XX. Comme exemple de l'action de l'acide sur certains composés, considérons encore l'action de l'acide azotique sur une matière organique. Prenons pour exemple la benzine, et voyons quelle action produira l'acide azotique concentré.

La benzine a pour équivalent $C^{12}H^6 = 78$, sa densité à + 15 degrés = 0,889 (M. Regnault).

On a la proportion

$$0,889 : 1,51 :: 78 : M' = 132,5, \quad \frac{132,5}{63} = 2,1;$$

par conséquent, l'action réelle a lieu entre

$$10\,C^{12}H^{6} + 21\,AzO^{5}.HO = 10\,C^{12}H^{4}.\overline{AzO^{4}}^{2} + 20\,HO + AzO^{5}.HO.$$

Il doit se produire de la binitrobenzine, et, comme on le sait, l'expérience vérifie rigoureusement cette indication théorique (*).

XXI. J'étudierai maintenant quelques faits produits par l'acide chlorhydrique, et je choisirai pour cette étude des composés binaires, afin de montrer encore que la théorie s'applique à ces composés comme aux corps simples.

Prenons pour exemple deux préparations d'hydrogène arséniqué :

1° Par l'arséniure d'étain;

2° Par l'arséniure de zinc.

On sait que dans ces préparations, l'hydrogène arséniqué est tantôt mêlé d'hydrogène pur et tantôt d'une substance qui donne à la longue un dépôt brun. Il est très-probable que cette substance est l'amide arsenical AsH^{2}; cette matière serait entraînée en vapeur avec le gaz, tout comme PH^{2} est entraîné dans l'hydrogène phosphoré. Elle ne rend pas le gaz inflammable parce que sa densité ne lui permet pas de recevoir l'action d'une aussi grande quantité d'oxygène dans l'air, et parce que la chaleur de cette action est beaucoup mieux absorbée en raison de cette même densité; mais lorsque l'air pénètre peu à peu dans les éprouvettes, elle devient de l'arséniure solide AsH et peut-être même de l'arsénium As.

Voyons ce que dira la théorie.

XXII. 1° Préparation par l'*arséniure d'étain*.

On prépare cet arséniure avec 1 partie d'arsénium et 3 parties d'étain.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e serie, t. III, p. 187.

Ce qui revient à très-peu près à $AsSn^4$.

Admettons qu'on traite cet arséniure par l'acide chlorhydrique concentré $HCl + 6HO$.

L'équivalent de l'arséniure égale 311, sa densité calculée 6,8.

L'équivalent de l'acide égale 90,5, sa densité (expérience) 1,211.

Nous aurons donc

$$6{,}8 : 1{,}211 :: 311 : M' = 55{,}4, \quad \frac{90{,}5}{55{,}4} = 1{,}63;$$

par conséquent, l'action directe a lieu entre

$$16AsSn^4 + 10(HCl + 6HO) = 10SnCl + 54SnO + 16H^3As + 6HO + 16H.$$

Ainsi l'action réelle développe de l'hydrogène arséniqué toujours mêlé de gaz hydrogène pur.

On diminuera la quantité de ce dernier en diminuant la quantité d'étain, et par un calcul bien simple on peut fixer *à priori* la composition de l'arséniure et l'hydrogène correspondant.

XXIII. 2° Préparation par l'*arséniure de zinc*.

On le prépare en faisant fondre 1 partie d'arsénium et 1 partie de zinc.

Ce qui correspond très-exactement à As^3Zn^7.

Soumettons encore cet arséniure à l'acide $HCl + 6HO$.

L'équivalent de l'arséniure est 449, sa densité calculée 6,4.

Nous aurons donc :

$$6{,}4 : 1{,}211 :: 449 : M' = 85, \quad \frac{90{,}5}{85} = 1{,}06.$$

Ainsi la réaction directe est produite par

$$As^3Zn^7 + HCl + 6HO = ZnCl + 6ZnO + AsH^3 + 2AsH^2.$$

XXIV. On voit facilement, par ces deux exemples, com-

ment la production de AsH^2 ou AsH, qu'on a soupçonnée jusqu'à présent, est rendue évidente par la théorie nouvelle.

Je ne m'étendrai pas davantage sur ce sujet pour le moment : je l'examinerai avec détail dans un prochain Mémoire.

XXV. Il est nécessaire de soumettre ces indications au contrôle de l'expérience. Je ne l'ai pas encore fait pour ces exemples, et on en comprendra le motif : ce sujet seul mérite une étude approfondie et nécessitera de très-nombreuses expériences. Il faudra faire usage de corps purs ou d'une composition connue, et ces expériences seront très-longues. Si je devais attendre pour publier ma théorie l'exécution de toutes les études qu'elle entraîne, je ne la publierais jamais. Il suffira en ce moment de bien établir quelques-uns des faits nouveaux qu'elle indique et de montrer qu'elle s'applique rigoureusement à des faits bien étudiés. On a déjà vu plusieurs de ces applications, et je vais en citer encore d'autres.

XXVI. Prenons encore l'acide chlorhydrique et faisons-le agir sur un corps simple, dont l'action reste excessivement douteuse et difficile à prévoir d'après les idées reçues, sur le phosphore.

L'équivalent de ce corps est 32, sa densité 1,83.

Nous avons donc la proportion

$$1,83 : 1,211 :: 32 : M' = 21,1, \quad \frac{90,5}{21,1} = 4,3.$$

L'action réelle a lieu entre

$$43Ph + 10(HCl + 6HO) = 20PhO^3 + 20H^3Ph + 3Ph + 9HCl + H.$$

Elle donne, comme on voit, de l'acide phosphoreux, de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène ; de l'acide chlorhydrique et une certaine quantité de phosphore restent inactifs. Le volume des gaz est très-considérable.

M. Oppenheim vient de faire connaître les résultats de

'expérience (*). Le phosphore et l'acide étaient enfermés lans un tube qui fut soumis à la température de + 200 degrés pendant seize heures; le tube éclata quand on l'ouvrit à la lampe en dégageant des masses considérables d'hydrogène phosphoré. Il serait difficile de trouver un plus grand accord avec la formule, et si l'auteur n'a pas signalé l'hydrogène, c'est l'explosion qui l'en a empêché.

M. Oppenheim a cru pouvoir expliquer cette réaction par une formule double :

$$3HCl + 2Ph = PhH^3 + PhCl^3,$$
$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl,$$

et il considère l'action du phosphore sur les hydracides aqueux comme une *action continue*.

La théorie nouvelle rend un compte bien plus exact des faits et ne permet plus d'employer ce terme d'*action continue* qui doit disparaître de la science.

XXVII. Le même chimiste a comparé l'action de l'eau pure à celle de l'acide chlorhydrique sur le phosphore. Il a soumis les deux substances, eau et phosphore, à la même température de 200 degrés pendant seize heures « dans des conditions identiques. » Aucune trace d'hydrogène phosphoré n'a pu être observée.

Rien de plus facile à comprendre.

On a la proportion

$$1,83 : 1,00 :: 32 : M' = 17,5, \quad \frac{17,5}{9} = 1,94 \text{ (**)}.$$

Ainsi l'action directe a lieu entre

$$Ph + 2HO \text{ et ne peut donner que } Ph + 2HO.$$

(*) *Bulletin de la Société Chimique*, mars 1864.

(**) Remarquons en passant que l'équivalent 32 et la densité 1,77 donnent

$$M' = 18,08 \quad \text{et} \quad \frac{18.08}{9} = 2,01.$$

En effet, la seule action possible serait celle du phosphore sur l'oxygène seul ou sur l'hydrogène seul; il faudrait que le phosphore pût arracher l'un des deux corps à l'autre en laissant cet autre libre; ce n'est évidemment pas possible.

XXVIII. M. Oppenheim a encore indiqué les résultats de l'action du phosphore sur quelques autres corps. On trouvera par la théorie l'explication précise de ces résultats; pour abréger, je les passe entièrement sous silence.

XXIX. Examinons maintenant l'action des alcalis ou des solutions alcalines aqueuses sur diverses substances.

Prenons pour exemple l'action du phosphore sur la chaux ou sur la potasse. Les phénomènes ne sont pas toujours absolument les mêmes. Pourquoi? on l'ignore. Avec la même base, la chaux par exemple, on observe la production simultanée de composés nombreux dont la nature ne permet pas de bien comprendre cette réaction. Ainsi, en même temps que l'hydrogène phosphoré H^3Ph, on sait qu'il se forme du phosphure d'hydrogène ou bihydrure de phosphore H^2Ph. On sait aussi qu'il se produit presque toujours de l'hydrogène. Pourquoi tous ces corps prennent-ils naissance *en même temps?*

On explique ces phénomènes *simultanés* par des actions *successives*, en admettant que ces actions successives sont produites à différents étages dans la masse des matières employées. On se contente d'un jeu de formules plus ou moins heureux, sans s'arrêter à quelques points dont on ne donne aucune explication. Par exemple, on prend le bihydrure H^2Ph, et l'on dit :

1° Le bihydrure est détruit par la chaleur dans le vase même (en venant du centre des vases, qui est froid, à la surface qui est très-chaude) et donne

$$(a) \qquad 5H^2Ph = HPh^2 + 3H^3Ph.$$

2° L'hydrure est détruit par la chaux et *il peut l'être de*

plusieurs manières (probablement à des températures différentes, mais on ne le dit pas; ou suivant sa diffusion dans la masse gazeuse, mais ce serait une erreur). On aurait

$$(b) \qquad H^2Ph + CaO.HO = CaO.PhO + H^3,$$

ou bien

$$(c) \qquad 4H^2Ph + CaO.HO = CaO.PhO + 3H^3Ph.$$

Pourquoi ces différences? A cause d'une différence de température? Mais il faudrait une différence bien grande pour amener un si grand changement.

Est-ce l'affinité qui a varié? Mais elle ne peut varier ainsi et faire passer brusquement l'action de la chaux de 1 équivalent de phosphore à 4 équivalents.

Est-ce le phosphure qui, en se dilatant, toucherait des masses de chaux inégales? Mais on ne passerait pas plus de 1 à 4 dans ce cas que dans le précédent.

Est-ce parce que le phosphure agirait dans certaines parties à l'état gazeux, et dans d'autres à l'état liquide? Mais on n'aurait pas encore cette différence.

Explique-t-on pourquoi *le bihydrure développé par la chaux est décomposé par elle dans les mêmes conditions?* Pas le moins du monde.

C'est une lacune bien fâcheuse ou, pour parler net, une ignorance bien évidente.

XXX. La théorie nouvelle me semble expliquer les faits d'une manière vraie et bien simple.

La densité de la chaux anhydre est 3,18 (Boullay). Celle de la chaux hydratée calculée est 1,85. Son équivalent est 37.

Nous avons donc

$$1,83 : 1,85 :: 32 : M' = 32,2, \quad \frac{37}{32,2} = 1,152$$

Ainsi l'action directe a lieu entre

$$12Ph + 10CaO.HO = 10CaO.PhO + 2H^3Ph + 4H,$$

et dans cette formule nous trouvons tous les produits observés, sauf H^2Ph dont la production par l'action de la chaleur sur $PhO.CaO$ devient toute simple.

XXXI. Considérons maintenant l'action de la potasse. L'hydrogène phosphoré a été obtenu pour la première fois par Gingembre, en 1783, en employant cette base à l'état de dissolution concentrée. Pour étudier cette réaction, il faut déterminer la densité de cette dissolution et sa véritable richesse. J'ai fait dissoudre de la potasse à la chaux dans une assez petite quantité d'eau pour obtenir un dépôt cristallisé. Ce dépôt renferme tout le carbonate et le sulfate, il garde aussi la presque totalité du chlorure. La solution surnageante était de la potasse presque pure. La dissolution a juste la densité de 1,500 à + 14 degrés. Analysée, elle exige par 47 grammes de dissolution 41,6 demi-centimètres cubes d'acide normal à 98 grammes par litre (acide normal que j'ai récemment proposé); elle contient par conséquent $19^{gr},55$ de KO et $27^{gr},45$ d'eau. On peut la représenter par $KO + 7HO = 110$.

Nous avons ainsi la proportion

$$1,500 : 1,83 :: 110 : M' = 134,2, \quad \frac{134,2}{32} = 4,2.$$

La réaction directe est donc produite par

$$\begin{gathered} 42\,Ph + 10(KO + 7\,HO) \\ = 10\,PhO^5.KO + 5\,PhO^3 + 4\,PhO + 23\,H^3Ph + HO, \end{gathered}$$

formule qui nous montre que le seul gaz directement formé est l'hydrogène phosphoré non inflammable. S'il se forme d'autres produits, c'est par les actions secondaires. Les acides PhO^3 et PhO s'unissent à la potasse et l'hypophosphite subit plus tard les effets de la chaleur.

XXXII. Si maintenant nous considérons l'action réciproque de la potasse et du phosphore, dans le cas de l'hydrate de potasse dont l'équivalent est 56 et la densité 1,98,

d'après mes expériences, nous aurons

$$1,98 : 1,83 :: 56 : M' = 51,76, \quad \frac{51,76}{32} = 1,617.$$

Ainsi l'action directe a lieu entre

$$10KO.HO + 16Ph = 10KO.PhO + 2H^3Ph + 2H^2Ph + 2Ph.$$

Par conséquent, l'action directe doit donner un gaz très-inflammable et sans hydrogène pur, ce que l'expérience confirme quand on chauffe avec précaution au bain d'huile.

Ces exemples montrent suffisamment l'accord de la théorie avec les faits connus, pour le cas des matières alcalines comme pour celui des acides.

XXXIII. Voici encore un exemple très-frappant de l'exactitude et de la portée de ma théorie : cet exemple se trouve dans l'action du soufre sur la potasse et la soude, sèches ou en dissolution, et sur leurs carbonates.

D'après MM. Fordos et Gélis (*) cette action donne toujours les mêmes produits, par la voie sèche ou par la voie humide. Il se forme, dans les deux cas, 2 équivalents de quintisulfure pour 1 d'hyposulfite : par la voie humide il se fait, en outre, un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Commençons par l'action sur les carbonates.

XXXIV. Prenons d'abord le carbonate de potasse.

D'après mes expériences, la densité de ce sel est 2,4608.

Karsten a trouvé.....	2,26	moyenne, 2,425.
Muschenbroeck.. ...	2,749	
M. Filhol...........	2,267	

J'ai fait cette détermination avec de si grands soins, sur du carbonate provenant de la calcination de l'oxalate neutre de potasse, que je prendrai 2,46.

L'équivalent est 69.

L'équivalent du soufre est 16; sa densité 2,00.

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 86.

Nous aurons donc

$$2,00 : 2,46 :: 16 : M' = 19,68, \quad \frac{69}{19,68} = 3,506.$$

Par conséquent, l'action directe a lieu entre

$$35S + 10KO.CO^2$$
$$= 3KO.S^2O^2 + 5KS^5 + KS^4 + KO.CO^2 + 9CO^2.$$

Cette formule conduit très-clairement et très-simplement aux résultats de l'expérience constatés par MM. Fordos et Gélis.

En effet, les masses employées pour la préparation du foie de soufre sont, d'après Vauquelin :

1 partie de $KO.CO^2$, soit 10 équivalents......	690
1 partie de S, soit 43 équivalents...........	688

On met donc en présence 8 équivalents de soufre de plus que les 35 exprimés par la formule.

Les actions secondaires donnent alors et nécessairement :

1° $KS^4 + S = KS^5$.

C'est-à-dire, en tout, $6KS^5$ pour $3KO.S^2O^2$, comme MM. Fordos et Gélis l'ont observé.

2° $KO.CO^2$ resté intact agit sur 3,5 équivalents de soufre et donne des composés proportionnels à ceux que la formule indique pour 10 équivalents. Il laisse après l'action directe $\frac{1}{10}$ d'équivalent qui prend à son tour 0,35 équivalent de soufre, et ainsi de suite.

C'est-à-dire que la quantité de soufre rigoureusement nécessaire pour compléter les actions directe et secondaires est

35 équivalents + 3,5 + 0,35 + 0,035, etc. =	38,8888...
employés pour l'action directe sur le carbonate.	
1 équivalent + 0,1 + 0,01 + 0,001, etc. =	1,1111...
pour changer le KS^4 en KS,	
ce qui donne un total de................	39,9999...

c'est-à-dire 40 équivalents.

L'action serait donc parfaite entre 1 équivalent de carbonate et 4 de soufre, ou, ce qui revient au même,

$$3KO.CO^2 + 12S = KO.S^2O^2 + 2KS^5 + 3CO^2,$$

comme MM. Fordos et Gélis l'ont reconnu.

Au lieu d'employer parties égales des deux corps, il convient donc d'employer

1 équivalent de carbonate.......	69
4 équivalents de soufre.........	64

si l'on veut éviter un petit excès de soufre, $\frac{1}{43}$ équivalent, que donne la préparation ordinaire.

XXXV. Voyons maintenant ce qui arrive avec le carbonate de soude.

L'équivalent de ce sel est 53, sa densité 2,49.

On a donc

$$2,00 : 2,49 :: 16 : M' = 19,92, \quad \frac{53}{19,92} = 2,66,$$

c'est-à-dire, pour l'action directe,

$$27S + 10NaO.CO^2$$
$$= 3NaO.S^2O^2 + 3NaS^4 + 3NaS^3 + NaO.CO^2 + 9CO^2.$$

D'après cette formule, l'action directe ne correspond pas exactement à celle que produit le carbonate de potasse. Il se fait bien encore 2 équivalents de polysulfure pour 1 d'hyposulfite; mais le polysulfure n'est plus du quintisulfure, il n'est même pas en entier du quadrisulfure : moitié seulement présente ce degré de sulfuration, l'autre moitié ne dépasse pas le trisulfure.

Pour connaître le résultat définitif, il faut examiner les actions secondaires.

On fait le foie de soufre avec le carbonate de soude comme avec le carbonate de potasse, c'est-à-dire en chauf-

fant

1 partie de $NaO.CO^2$, soit 10 équivalents.... 530
1 partie de S, soit 33 équivalents.......... 528

On emploie donc 6 équivalents de soufre en sus des 27 de la formule. Cette quantité ne suffit pas pour compléter la sulfuration et amener tout le polysulfure à l'état de quintisulfure. En effet, l'équivalent $NaO.CO^2$ resté intact agira sur une quantité de soufre de 2,7 équivalents et laissera $\frac{1}{10}$ d'équivalent de sa propre substance qui pourra agir sur 0,27 de soufre, et ces actions prendront

$27 + 2,7 + 0,27 + 0,027 + \ldots\ldots\ldots = 29,9999\ldots$

ou 30 équivalents de soufre $\left(\frac{27}{1-\frac{1}{10}} = 30\right)$. 30

Il en restera seulement 3 pour agir sur le polysulfure, qui en exigerait, pour devenir quintisulfure, $9+09+0,09+0,009+\ldots =$ 9,9999....

ou 10 équivalents $\left(\frac{9}{1-\frac{1}{10}} = 10\right)$........ 10

40

ou en tout 40 équivalents : il en manque par conséquent 7.

D'après ces remarques, le foie de soufre obtenu par le soufre et le carbonate de soude à parties égales n'est pas identique à celui dont le carbonate de potasse est la base.

Pour obtenir l'identité, il faut employer

1 équivalent de $NaO.CO^2 = 53$ parties,
4 équivalents de S....... $= 64$ parties,

et alors seulement on aura l'identité d'action.

Il n'est pas inutile de remarquer, pour la pratique, l'avantage de remplacer le dosage à parties égales par les suivants :

avec 64 parties de soufre,
53 parties de $NaO.CO^2$,
ou 69 parties de $KO.CO^2$.

XXXVI. Examinons maintenant le cas des alcalis caustiques. Commençons par la potasse KO.HO. Son équivalent est 56, et d'après M. Filhol sa densité serait 2,04 : j'ai trouvé 1,98.

Ces nombres donnent la proportion

$$2{,}00 : 2{,}04 :: 16 : M' = 16{,}32, \quad \frac{56}{16{,}32} = 3{,}43,$$

c'est-à-dire, pour l'action directe,

$$34S + 10KO.HO = 6\tfrac{2}{3}KO.S^2O^2 + 3\tfrac{1}{3}KS^5 + 4HS + 6H,$$

ou, en multipliant par 3,

$$102S + 30KO.HO = 20KO.S^2O^2 + 10KS^5 + 12HS + 18H.$$

Cette formule est très-digne d'attention. Les produits sont bien encore de l'hyposulfite et du quintisulfure; mais au lieu de 1 équivalent d'hyposulfite pour 2 de quintisulfure, on a justement l'inverse. En outre, il doit se produire de l'hydrogène sulfuré mêlé d'hydrogène pur, et le volume de ce dernier est de moitié supérieur à celui de l'hydrogène sulfuré.

Ces faits n'ont pas été reconnus par MM. Fordos et Gélis ni par aucun des chimistes qui ont fait cette étude avant eux. Le dégagement d'hydrogène pur surtout n'a pas été signalé. MM. Fordos et Gélis ont observé la production de l'hydrogène sulfuré dans l'action réciproque du soufre et d'une dissolution de potasse. Ils n'ont pas expérimenté avec la potasse solide.

J'ai mis tous mes soins à étudier cette question.

La potasse à la chaux fondue récemment a été introduite encore brûlante dans un tube bouché que je fermais d'un bouchon de liége pour pouvoir prendre le poids. J'introduisais ensuite du soufre pur (provenant de cristaux par le sulfure de carbone maintenus en fusion pendant près d'une heure), et j'en prenais aussi le poids; j'adaptais un tube à gaz, et je soumettais le mélange à la chaleur.

Il faut élever notablement la température au-dessus du point de fusion du soufre pour obtenir le dégagement de gaz. Dans une expérience, j'ai obtenu plus de 1 litre de gaz ; c'était de l'hydrogène sulfuré parfaitement pur, sans la moindre trace d'hydrogène. Trois expériences faites avec les plus grands soins m'ont donné le même résultat.

Pour expliquer cette absence du dégagement de l'hydrogène pur, il faut ou mettre en doute la densité de la potasse prise pour base du calcul ou admettre que le sulfure n'est pas du quintisulfure.

La densité n'a pas été obtenue peut-être avec toute la précision désirable par M. Filhol ni par moi ; mais il faudrait une différence énorme avec nos nombres pour conduire à l'absence d'hydrogène. Le chiffre 1,98 que j'ai obtenu conduit à la formule

$$35S + 10KO.HO,$$

et l'on a encore (en multipliant par 3)

$$105S + 30KO.HO = 20KO.S^2O^2 + 10KS^5 + 15HS + 15H,$$

formule qui diffère très-peu de celle obtenue avec la densité 2,04.

Il faut donc chercher l'explication dans le degré de sulfuration du polysulfure. S'il renferme moins de soufre qu'il en faut pour le quintisulfure, ce soufre combiné avec l'hydrogène donnera de l'hydrogène sulfuré qui sera le seul gaz produit.

La formule

$$35S + 10KO.HO$$

conduit ainsi (en divisant par 5) à cette formule bien simple

$$7S + 2KO.HO = KO.S^2O^2 + KS^4 + HS + HO,$$

d'après laquelle 1 équivalent d'hyposulfite correspond à

1 équivalent de sulfure (quadrisulfure) et à 1 équivalent d'hydrogène sulfuré; l'équivalent d'eau se sépare.

J'ai fait l'expérience, et les résultats ont été parfaitement conformes à cette formule.

Le dégagement d'eau est manifeste dès les premiers moments de l'action; bientôt l'eau ruisselle malgré les plus minutieuses précautions prises en fondant la potasse et en l'introduisant dans le tube. Il est presque impossible de terminer les expériences, parce qu'elle amène la rupture des tubes.

En examinant les rapports du sulfure à l'hyposulfite, j'ai trouvé des équivalents égaux.

XXXVII. La soude m'a donné des résultats tout à fait analogues. M. Filhol a trouvé pour sa densité 2,13; j'ai obtenu 2,00. L'équivalent 40 donne la formule

$$5S + 2NaO.HO = NaO.S^2O^2 + NaS^2 + HS + HO$$

qui correspond à celle de la potasse, mais avec une différence intéressante : le sulfure est du *bisulfure*.

XXXVIII. Il est facile de comprendre ce qui arrive avec les dissolutions de potasse ou de soude, et pourquoi MM. Fordos et Gélis ont observé « un excès d'hyposulfite qui variait à chaque opération et qui paraissait d'autant plus grand que l'ébullition du soufre avec l'alcali avait été plus longtemps continuée. » Je n'ai pas besoin de donner une explication qui se présentera sans la moindre peine à mes lecteurs.

XXXIX. Je montrerai dans un autre Mémoire que l'accord n'est pas moins grand pour les matières salines. Ainsi l'action du soufre, du phosphore, de l'arsénium, etc., sur les dissolutions salines se trouve grandement éclairée par la considération des densités pour fixer le nombre réel des équivalents qui produisent les phénomènes chimiques. Mais mon but est pour le moment de montrer par quelques

exemples combien est vaste le champ que ma théorie vient d'ouvrir. Je vais en conséquence examiner si, comme je l'ai dit plus haut, on peut se servir utilement de cette théorie dans le cas du contact d'un solide ou d'un liquide avec un gaz ou même de deux gaz entre eux.

XL. Parmi les nombreux exemples qu'on peut étudier, je prendrai celui de l'absorption d'oxygène qui a lieu au contact du cuivre arrosé d'ammoniaque. On sait ce qui arrive lorsqu'on expose du cuivre à l'action de l'ammoniaque concentrée dans un grand flacon plein d'air. M. Peligot a décrit les faits avec sa précision habituelle dans un Mémoire assez récent (*). Il se forme un azotite de cuivre et d'ammoniaque de la formule

$$AzO^3.CuO.H^4AzO.HO.$$

Ce sel est noyé dans de l'ammoniure de cuivre, et même, après plusieurs renouvellements de l'ammoniaque et de l'air, il reste toujours un dépôt de cuivre et d'un mélange d'oxydes.

M. Peligot n'avait pas mesuré le rapport des quantités de cuivre dans l'azotite et dans l'ammoniure. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont donné ce rapport, qui est de 11 à 1 (**).

Appliquons la théorie :

L'ammoniaque concentrée est une dissolution dont il faut d'abord nous représenter la composition. D'après MM. Pelouze et Fremy, l'eau dissout jusqu'à 670 volumes de gaz ammoniac. J'ai trouvé 607,6 à la température de + 20 et à la pression de $0^m,754$.

La densité est de 0,85 à + 10 degrés (MM. Pelouze et Fremy). Ces nombres peuvent donner la composition cher-

---

(*) [...]ales de Chimie et de Physique, 3e série, t. LXIII, p. 343.

(**) [...]les de Chimie et de Physique, 4e série, t. I, p. 381.

née. En effet :

30 lit. de gaz (moyenne) pèsent $630 \times 0,596 \times 1,3 =$ 425
1 litre d'eau pèse............................ 1000
1425

Par conséquent, 1425 grammes d'ammoniaque concentrée renferment 1000 d'eau et 425 de H^3Az, ce qui conduit à la proportion

$$425 : 1000 :: 17 : x = 40,$$

et ce nombre donne à fort peu près $H^3Az + 4HO$, équivalent 53.

Alors nous aurons

$$8 : 788 : 0,85 :: 32 : M' = 3,095, \quad \frac{53}{3,095} = 17,4,$$

c'est-à-dire que les masses entre lesquelles se produira l'action chimique, aussitôt l'introduction de l'oxygène, sont

$$17Cu + H^3Az + 4HO.$$

Il est peut-être utile, en passant, de bien faire observer que, même en admettant une assez grande différence de densité pour l'ammoniaque, par exemple en prenant 0,900 au lieu de 0,850, la composition de l'ammoniaque concentrée doit encore être représentée par $H^3Az + 4HO$, et la formule devient

$$16Cu + H^3Az + 4HO,$$

différence tout à fait insignifiante, comme on va le voir.

Avant d'aller plus loin, il faut maintenant nous bien rendre compte de la manière dont l'oxygène atmosphérique intervient dans une réaction semblable à celle qui nous occupe. Les deux couches de cuivre 17Cu et d'ammoniaque concentrée $H^3Az + 4HO$ n'exercent aucune action l'une sur l'autre sans l'oxygène. Par conséquent, l'action, que ce gaz détermine, confond, du même coup, les deux couches et l'oxygène lui-même en une seule et unique

masse au moment où le gaz dissous parvient à la surface de séparation. Donc l'oxygène est très-également divisé entre chacune des deux couches : si l'une en reçoit 1 équivalent, l'autre en reçoit la même quantité très-exactement, c'est-à-dire que la quantité d'oxygène qui agit sur la couche $H^3Az.4HO$ est rigoureusement égale à celle qui pénètre la couche métallique $17Cu$. Il y a partage de l'oxygène par moitié entre les deux masses.

Si donc il s'est dissous assez d'oxygène pour agir sur l'ammoniaque et changer la combinaison hydrogénée d'azote en une combinaison oxygénée, nous pouvons être assurés qu'au même moment une égale quantité d'oxygène s'est portée sur le cuivre.

Mais jusqu'où l'oxygène peut-il étendre son action sur l'ammoniaque? Quel sera le composé oxygéné qui prendra naissance? Il est facile de le voir, ce sera de l'acide azoteux. En effet, sous quelle influence le composé se forme-t-il? sous celle d'une base puissante, l'ammoniaque dans son plus grand état de concentration ; par conséquent, l'union de l'oxygène ne s'arrêtera ni au protoxyde ni au bioxyde d'azote qui ne sont pas acides : elle atteindra l'acide azoteux. Elle n'ira pas au delà, parce que l'action du cuivre réduite jusqu'à présent à l'égalité deviendrait prépondérante et s'opposerait en conséquence à la production d'un composé plus oxygéné, de l'acide AzO^4, ou, à plus forte raison, de l'acide AzO^5.

Ainsi l'oxygène produira deux effets bien simples par sa division en deux parts égales.

1° 6 équivalents d'oxygène se porteront sur H^3Az et donneront

$$O^6 + H^3Az = 3HO + AzO^3.$$

2° 6 autres équivalents d'oxygène agiront en même temps sur les 17 Cu et donneront

$$O^6 + 17Cu = 6Cu^2O + 5Cu.$$

On aura donc pour l'effet total

$$17Cu + H^3Az + 4HO + 12O = AzO^3 + 7HO + 6Cu^2O + 5Cu.$$

Puis viendront les actions secondaires, et il est facile d'expliquer par ces actions tous les faits connus.

L'acide azoteux ne s'oxydera pas à cause de l'influence prohibitive des 5Cu restés intacts et des $6Cu^2O$, mais il s'unira avec de l'ammoniaque et de l'oxyde de cuivre comme l'acide azotique dans les mêmes circonstances (Kane).

Le protoxyde de cuivre se dissoudra dans l'ammoniaque et passera promptement à l'état de bioxyde sur lequel l'ammoniaque paraît exercer une plus grande affinité. Les $6Cu^2O$ deviendront 12CuO. Un de ces 12 équivalents entrera dans l'azotite. Les 11 autres resteront dans la solution ammoniacale, comme l'ont reconnu MM. Péan de Saint-Gilles et Berthelot.

Enfin les 5Cu subiront peu à peu l'influence des quantités nouvelles d'ammoniaque et d'air, mais en laissant un résidu métallique, et ce résidu se retrouvera plus ou moins abondant suivant le plus ou moins grand nombre des renouvellements d'air. Il sera plus ou moins oxydé, ce qui est bien facile à comprendre.

XLI. En résumé, j'ai donné dans ce Mémoire des preuves assez nombreuses de la vérité de la théorie nouvelle que je propose. Ces preuves sont toutes fondées sur des expériences bien connues, et la parfaite conformité de ces expériences avec la théorie jusque dans les plus minutieux détails me paraît ne laisser aucune espèce de doute sur la base même de la théorie, c'est-à-dire sur le principe suivant :

LES MASSES QUI AGISSENT RÉELLEMENT POUR PRODUIRE L'ACTION CHIMIQUE SONT DÉTERMINÉES PAR LES DENSITÉS, ELLES LEUR SONT PROPORTIONNELLES.

XLII. Ce principe fait disparaître de la manière la plus complète les nuages qui obscurcissaient une multitude de

faits. Il explique de la façon la plus précise un grand nombre de faits considérés jusqu'ici comme accidentels.

Il montre que ces accidents sont, dans presque tous les cas, les produits directs et réels de l'action chimique des corps mis en présence. Ils sont quelquefois les seuls produits directs, et ceux qu'on regardait comme tels doivent être au contraire envisagés comme les véritables accidents. Ainsi, dans l'action du cuivre sur l'acide sulfurique, on regardait comme produits réels de cette action le sulfate de cuivre et l'acide sulfureux; l'oxyde et le sulfure de cuivre à l'état d'oxysulfures étaient considérés comme des accidents ne méritant presque aucune attention. C'est évidemment le contraire qui est vrai. Les produits directs, les seuls produits de l'action du cuivre sur l'acide sulfurique sont du protosulfure et les deux oxydes, qui se produisent tous trois par la destruction complète de l'acide, pendant que l'eau se sépare; l'acide sulfureux et le sulfate de cuivre ne prennent naissance que par les actions secondaires de l'acide sulfurique *environnant* sur le protosulfure, les deux oxydes ou les oxysulfures qui se forment plus tard, et si leur quantité ne cesse d'augmenter, s'ils sont en définitive les seuls produits *conservés*, ils n'en sont pas moins très-évidemment *accidentels*.

XLIII. Les réactions chimiques ne se passent pas comme l'indiquent les règles jusqu'à présent adoptées. Un métal mis en présence de l'acide sulfurique ne se comporte pas toujours de la même manière, dans les mêmes circonstances, et son action vraie ne ressemble en rien à celle que la formule classique

$$M + 2SO^3 = MO.SO^3 + SO^2$$

exprime. Cette formule représente *quelquefois* la somme des actions chimiques, c'est-à-dire de l'action *primitive* et *réelle* et des actions secondaires ou accidentelles. C'est ce qui a lieu pour la somme des actions de l'acide sulfu-

rique sur le cuivre. Mais souvent cette formule représente une partie seulement de cette somme d'actions, comme cela se voit dans le cas du plomb. La même chose a lieu dans le cas de l'acide azotique et du phosphore, etc.

XLIV. Le principe n'annoncera pas toujours d'avance d'une manière absolue les résultats à attendre des formules qu'il indique. S'il avait cette valeur, la théorie de l'affinité serait complète, la nature des forces chimiques serait connue, toute recherche théorique deviendrait superflue, et les arts n'auraient plus d'opération sur laquelle la science conservât la moindre obscurité. Nous n'en sommes pas là. J'indique la vraie base sur laquelle on peut s'appuyer pour juger exactement comment l'affinité *s'exerce;* je n'ai pas un seul instant pensé connaître en quoi *consiste* l'affinité elle-même ; ce serait un immense bonheur, un trop grand succès. C'est déjà un pas immense de pouvoir fixer avec certitude, SANS AUCUNE HYPOTHÈSE, le premier membre des égalités par lesquelles toutes les actions chimiques peuvent être représentées. Il reste à trouver une règle pour déterminer le second membre, et j'y consacrerai toutes mes forces.

XLV. Toutefois, je dois faire observer que si la théorie nouvelle ne résout pas toujours les problèmes qu'on lui pose, elle circonscrit les solutions d'une manière si restreinte, que dans beaucoup de cas ces solutions sont immédiatement complètes ou presque complètes. On en a vu un exemple très-frappant dans l'étude de l'action de l'eau sur le phosphore. La théorie montre bien que cette action doit être nulle, comme M. Oppenheim l'a observé.

J'en citerai un autre exemple :

Si l'on se demande ce qui arrivera en chauffant de l'acide sulfurique SO^3HO avec l'antimoine, on trouvera pour exprimer la réaction la formule

$$15Sb^2 + 10SO^3.HO.$$

Or, si l'on veut connaître *à priori* les termes du second membre de cette égalité, on ne peut vraiment faire que deux hypothèses, comme nous l'avons déjà fait pour le plomb :

Ou bien l'action de l'antimoine sur l'oxygène est dominante, et alors on aura

$$15Sb^2 + 10SO^3.HO = 10Sb^2O^3 + 5Sb^2S^2 + 10HO\,;$$

ou bien c'est l'action sur le soufre qui est la plus forte, et alors on a

$$15Sb^2 + 10SO^3.HO = 5Sb^2S^2 + 10Sb^2O^3 + 10HO,$$

c'est-à-dire exactement les mêmes résultats.

Ainsi, dans ce cas et dans tous les cas semblables, l'action réelle pourra être parfaitement prévue, et si le sulfure Sb^2S^2 existe, s'il peut résister à l'action secondaire de l'acide sulfurique, on peut être assuré de l'obtenir.

XLVI. Parfois les résultats sont difficiles à prévoir; mais alors même ils se trouvent enfermés dans certaines limites, en général assez étroites, pour lesquelles on ne peut jamais faire un grand nombre de suppositions. En consultant l'expérience, on distingue au moins l'un des corps produits par l'action directe initiale, et cette seule détermination peut presque toujours suffire pour fixer les autres termes du second membre de l'égalité qui représente la réaction, et pour indiquer les recherches qui peuvent rester à faire ou les précautions à prendre pour éviter des effets contraires à ceux qu'on désire obtenir.

Prenons, pour montrer ce dernier point, un exemple assez simple. On sait, d'après les belles expériences de M. Frankland, que l'éther iodhydrique ou iodure d'éthyle C^4H^5I, soumis à l'action des métaux, échange son iode contre le métal employé, pour donner les intéressantes combinaisons du zinc-éthyle, ou bien s'unit au métal pour donner celles du stannéthyle, etc. Dans ces réactions, les

phénomènes sont parfois assez simples ; dans quelques cas, ils sont très-compliqués. La théorie peut aider puissamment à les comprendre et à prévoir la nature des composés qui prendront naissance.

Quelle doit être l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle ?

Cet iodure a pour équivalent 156, pour densité 1,975.

Posons donc la proportion

$$7,2 : 1,975 :: 32,5 : M' = 6,86, \quad \frac{156}{6,86} = 23.$$

Par conséquent, l'action directe a lieu entre

$$23Zn + C^4H^5I = C^4H^5Zn + ZnI + 21Zn.$$

Les deux premiers composés sont bien ceux que l'expérience fournit, mais peuvent-ils se conserver ? Les actions secondaires peuvent-elles les détruire, les modifier et engendrer des composés nouveaux ?

Évidemment ZnI pourra se combiner avec C^4H^5I pour former un iodure double, mais pas autre chose.

Les 21 Zn restés *inactifs* exerceront plus tard une action secondaire sur l'iodure d'éthyle *environnant*, et produiront des effets semblables et proportionnels à ceux des 23 de la formule.

Quant à C^4H^5Zn qui est liquide, il se trouve mêlé avec l'éther C^4H^5I, et ils peuvent donner

$$C^4H^5Zn + C^4H^5I = ZnI + 2C^4H^5.$$

C'est ce qui arrive en partie, car on obtient de l'éthyle, et si le zinc-éthyle n'était pas doué d'une assez grande stabilité, la totalité pourrait disparaître. On n'aurait pour résultats définitifs que de l'iodure de zinc et de l'éthyle. Il est donc prudent d'élever le moins possible la température.

XLVII. Ainsi, nous pouvons prévoir, en général, à très-peu près, le nombre et la nature des produits d'une réaction, quand nous appliquons la théorie à des corps bien

purs dont la densité est bien connue. J'en ai montré une preuve très-claire en faisant voir que le zinc chauffé avec de l'acide sulfurique concentré $SO^3.HO$ donne un dégagement d'hydrogène pur, comme la théorie l'indique, contrairement aux idées reçues. On pourra faire ces évaluations *à priori* de plus en plus sûrement, lorsqu'on connaîtra bien les densités exactes des corps purs.

XLVIII. La connaissance exacte des réactions chimiques nous permettra *de mesurer le* RAPPORT DES AFFINITÉS. Dans l'action du plomb sur l'acide sulfurique, il se forme du sulfure; il s'en forme autant que la théorie l'indique, en supposant que l'action du métal sur le soufre est tout à fait dominante. Nous pouvons donc regarder comme certain que cette action l'emporte absolument sur celle de l'oxygène dans les conditions de l'expérience. Ces études faites avec soin pour des composés nombreux de soufre et d'oxygène conduiront à une connaissance très-avancée du vrai rapport des affinités chimiques.

XLIX. Le concours des physiciens et des chimistes sera fort utile. La détermination des densités devenue si importante exige les plus grands soins et doit être multipliée pour tous les corps. J'ai pris quelques densités et j'ai pu reconnaître combien cette partie de la question laisse à désirer. Pour abréger, je ne citerai aucun chiffre : les divergences des auteurs suffisent bien pour prouver qu'il y a beaucoup à faire. Mais pour mettre à même d'apprécier l'utilité extrême de ces déterminations, j'indique encore une conséquence de ma théorie qui me paraît digne d'un grand intérêt.

Reprenons la proportion fondamentale

$$D : D' :: M : M',$$

dans laquelle M peut être l'équivalent E du métal,

$$D : D' :: E : M'.$$

La masse M′ est une fraction quelconque de l'équivalent E′ du corps à l'action duquel on soumet le métal. Désignons cette fraction par $\frac{1}{K}$, nous aurons

$$D : D' :: E : \frac{E'}{K},$$

proportion qui fournit une méthode nouvelle pour *déterminer les équivalents chimiques.*

En effet, les trois premiers termes peuvent être connus par des expériences d'une grande précision. Leur évaluation serait même très-simple, si la proportion représentait l'action chimique *pour la température ordinaire.* Les physiciens se chargeraient de déterminer D et D′. Les chimistes détermineraient l'équivalent E du métal, si l'on voulait connaître la fraction $\frac{E'}{K}$ de l'acide ou du corps dont on étudie l'action, ou bien ils détermineraient par une analyse exacte la fraction $\frac{E'}{K}$ de l'équivalent de ce corps pour calculer l'équivalent E. Les densités peuvent être fixées avec une extrême précision; par conséquent, le troisième ou le quatrième terme pourrait être établi avec une très-grande exactitude (*).

Cette méthode n'exigerait que deux substances pures, le métal et l'acide. Si je ne me trompe, elle serait presque toujours plus simple et plus sûre que les méthodes ordinaires.

Malheureusement, la proportion n'est rigoureusement vraie que pour la température à laquelle commence en réalité l'action chimique, et il faut connaître les densités pour cette température. Il faut donc étudier la dilatation du métal et celle de l'acide, et avec ces données on obtiendra la solution cherchée par un simple calcul.

(*) Je crois inutile d'entrer dans plus de détails pour le moment.

Il semble que la recherche des dilatations complique beaucoup ces études ; mais il faut observer que cette recherche, une fois faite, pourra servir à un grand nombre de déterminations. Ainsi, la densité du plomb pur étant connue à la température ordinaire, et sa dilatation étudiée jusqu'aux températures où l'action des acides peut commencer, on aura deux données qui permettront de mettre pour D sa valeur dans toutes les proportions relatives aux acides, ou, en général, à tous les liquides qui peuvent agir sur le plomb. D'un autre côté, la détermination de la densité D′ d'un acide et de sa dilatation jusqu'à l'ébullition une fois faite, on aura deux autres données pour écrire D′ avec la valeur convenable dans toutes les proportions relatives aux métaux ou aux métalloïdes dont on étudiera l'action sur cet acide. On voit sans peine qu'un nombre très-considérable d'études de ce genre n'exigera aucune expérience spéciale, et se réduira à une simple opération d'arithmétique. Les comparaisons faites par cette méthode sur les équivalents conduiront bien évidemment à des notions d'une haute importance, et, par conséquent, le lien que la théorie révèle entre les propriétés physiques et les actions chimiques des corps doit exciter les physiciens comme les chimistes à établir, de la manière la plus rigoureuse, les densités, les dilatations et les équivalents.

L. On trouvera une autre raison très-puissante de se livrer à ces études dans les comparaisons qu'elles permettront de faire sur les volumes atomiques à diverses températures. La densité d'un corps quelconque peut être représentée par $\frac{p}{v}$ d'une manière générale ; mais si, au lieu du poids quelconque p, on choisit le poids de l'équivalent E, le volume v ne sera pas autre chose que le volume de cet équivalent ou le volume atomique V du métal, et nous aurons

$$E : \frac{E'}{K} :: \frac{E}{V} : D', \text{ ou encore } :: \frac{E}{V} : \frac{E'}{V'},$$

d'où l'on tire

$$V = \frac{E'}{KD'},$$

ce qui donnera le volume V au moyen de trois données précises E', K', D'. On pourra calculer ce volume pour des températures différentes *sans expériences nouvelles*, et les résultats conduiront encore à des aperçus d'une grande importance.

On peut tirer de la formule fondamentale d'autres conséquences que je passerai sous silence pour le moment. Mon but est surtout d'attirer l'attention des chimistes et des physiciens sur cette formule fondamentale et sur les principales conséquences qui en découlent. Il est nécessaire d'établir ces principes sur des expériences soigneusement faites. Le nombre de ces expériences est si grand, qu'il m'est impossible de songer à les exécuter seul. J'ai dû rassembler quelques preuves incontestables de la vérité de la théorie, et me servir de cet appui pour la faire connaître.

LI. Je ne me dissimule pas la nécessité de poursuivre ces recherches, et de vérifier par l'expérience une théorie qui peut changer si profondément les idées reçues. Mais cette tâche est immense et durerait beaucoup plus que ma vie. J'ai cru les exemples, dont on vient de lire l'exposé, bien suffisants pour m'autoriser à soumettre aux chimistes et aux physiciens cette théorie dont l'accord avec des faits bien connus est certainement digne de toute leur attention. Sa base peut recevoir les applications les plus étendues. On peut s'y appuyer pour étudier et expliquer tous les faits qui résultent de l'action d'un solide sur un liquide ou de deux liquides incapables de se mêler, ou d'un solide sur un gaz (*), d'un liquide sur un gaz, et, dans une certaine mesure, de deux gaz l'un sur l'autre. Ainsi, *tous les phénomènes chi-*

(*) En faisant sur le gaz une hypothèse très-simple dont je parlerai avec détail dans mon second Mémoire.

miques peuvent être envisagés d'après cette donnée fondamentale, et on voit si je pouvais différer d'en faire connaître le principe quand j'ai devant moi une si vaste carrière à parcourir, et quand les preuves d'exactitude de la théorie sont déjà si grandes.

LII. On peut juger combien est immense le travail de vérification que la théorie nouvelle commande. Pour une seule série de corps, pour l'étude de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique sur les corps simples, il faut une série de recherches extrêmement minutieuses et longues. J'ai déjà fait beaucoup d'expériences, et malgré mes soins j'ai senti la nécessité d'opérer sur des substances tout à fait pures, si l'on veut trouver, assez promptement et d'une manière convenable, des faits précis applicables à la mesure des affinités. Les métaux traités par l'acide sulfurique se classeront en métaux qui décomposent l'eau seule, ou l'acide SO^3 seul, ou les deux à la fois. Cette division nettement établie, comparée à celle qui résultera de leur action sur les autres composés, produira manifestement les éléments sérieux d'une classification naturelle vraie. Ces études doivent être étendues à toute la chimie, et il faudra de longues années pour exécuter seulement les principales. C'est ce motif qui me décide à ne pas attendre davantage pour publier la base théorique dont la connaissance rendra bien évidemment, dès aujourd'hui, de grands services.

LIII. On comprend que je consacrerai toutes mes forces à développer cette théorie. Je me propose de passer successivement en revue les actions du soufre, du phosphore, des métaux sur les liquides acides, basiques, salins, qu'ils peuvent altérer chimiquement. A mesure de l'achèvement des expériences nécessaires pour établir les faits d'une série jusque dans leurs plus minutieux détails, je publierai les résultats obtenus. On a pu juger par ce qui précède de l'immense grandeur de cette tâche; le calcul des actions d'un acide à divers états de concentration conduit à lui seul

vers un nombre déjà très-grand de faits nouveaux, dont personne jusqu'à présent n'a même soupçonné des indices ; ma confiance dans la théorie est si grande, que je n'hésiterais pas à donner le tableau de plusieurs de ces actions, s'il n'était pas beaucoup plus utile de ne parler de ces faits innombrables qu'avec l'appui de l'expérience.

LIV. Ces différences d'action devront être prises en considération très-sérieuse pour la théorie des types chimiques.

Les exemples du cuivre et du plomb montrent le soin qu'il faut prendre pour exprimer exactement les conditions générales des substitutions proprement dites. Avec ces métaux, avec le cuivre surtout, la substitution simple n'a pas lieu; elle est remplacée par une destruction, un écroulement du type $SO^3.HO$ qui donne naissance à quatre matières qu'on ne saurait rattacher au même type. Ainsi la théorie nouvelle permettra, par des études attentives, de préciser les conditions d'existence du type chimique, de déterminer les limites de cette existence, et de désigner les corps qui peuvent le détruire au lieu d'y pénétrer par ce qu'on appelle *substitution*. Le cuivre ne peut entrer directement dans le type $SO^3.HO$. Il le détruit, et s'il y peut être fixé, c'est d'une manière indirecte, en faisant agir l'acide sulfurique non pas sur le métal, mais sur l'oxyde ou d'autres composés.

MÉMOIRE SUR LES ALCOOLS THALLIQUES;

PAR M. LAMY,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Lille.

Dans un Mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en décembre 1862 (1), et dont elle a bien

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LV, p. 837. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 395.

voulu ordonner l'insertion dans le *Recueil des Savants étrangers*, j'ai signalé, parmi les divers composés du thallium, l'existence d'un liquide des plus curieux sous le rapport des propriétés physiques. Ce liquide, que j'ai nommé *alcool thallique*, à cause de l'analogie de composition que je lui supposais avec l'alcool potassique, était caractérisé par sa densité, trois fois et demie plus grande que celle de l'eau, et par sa puissance réfractive, sensiblement égale, d'après un premier examen superficiel, à celle du sulfure de carbone.

Depuis cette époque, j'ai étudié avec plus de soin ce curieux liquide; j'ai pu mesurer avec précision son pouvoir réfringent et sa puissance dispersive, et j'ai constaté que non-seulement c'était bien le plus lourd de tous les liquides composés connus, mais que c'était aussi celui dont la puissance de réfraction et de dispersion était la plus considérable.

Dans l'espoir d'obtenir un liquide plus extraordinaire encore sous le rapport des propriétés optiques, j'ai été conduit à rechercher un composé homologue produit par l'huile de pommes de terre ou alcool amylique, dont la molécule est environ deux fois plus pesante que celle de l'alcool ordinaire ou éthylique. J'ai obtenu, en effet, le composé que l'on peut appeler *alcool amylthallique*, mais dont la densité, comme la réfringence, quoique considérables encore, n'ont pas présenté le degré de grandeur relative que je m'attendais à trouver.

Enfin, sur cette voie, j'ai dû naturellement essayer de produire avec l'esprit de bois l'alcool méthylthallique. Ce sont les résultats de mes observations sur les trois alcools *éthylthallique*, *amylthallique* et *méthylthallique* qui sont consignés dans le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de l'Académie (1).

(1) Ce Mémoire a été présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 7 novembre 1864.

Alcool éthylthallique $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ Tl \end{matrix}\right\} O^2$.

Préparation. — En chauffant du protoxyde de thallium sec avec de l'alcool absolu, on donne naissance à de l'alcool éthylthallique, comme nous l'avons indiqué dans le Mémoire ci-dessus rappelé. Mais ce mode de préparation est difficile, à cause de la difficulté même de produire du protoxyde sec; d'ailleurs il ne donne que peu d'huile pesante.

On réussit mieux en faisant arriver un mélange d'air sec, dépouillé d'acide carbonique, et de vapeurs alcooliques chaudes sur des feuilles de thallium. Mais ce procédé laisse encore beaucoup à désirer, et il est préférable d'employer le suivant, qui m'a été suggéré par une observation intéressante que je rapporterai d'abord.

Ayant un jour placé dans deux petits vases voisins, sous un même entonnoir, de l'alcool et une feuille mince de thallium, je fus tout surpris de trouver le lendemain que le métal avait disparu et qu'à sa place se trouvaient quelques gouttelettes huileuses d'alcool thallique. Comme une partie de l'huile formée avait été décomposée par l'humidité de l'air, puis transformée en carbonate, je dus, pour répéter l'expérience dans des conditions plus favorables, éliminer l'eau et l'acide carbonique de l'air; dès lors, voici le procédé très-simple de préparation auquel je m'arrêtai définitivement.

Sous le récipient d'une machine pneumatique, dans un large vase à fond plat, on met un excès d'alcool absolu, et au-dessus de ce liquide des feuilles très-minces de thallium soutenues par une toile métallique. On fait le vide pour enlever avec l'air l'humidité et l'acide carbonique qu'il contient, et finalement le récipient est mis en communication avec un sac plein d'oxygène, par l'intermédiaire de tubes à potasse et à acide sulfurique. En été, c'est-à-dire sous l'influence d'une température de 20 à 25 degrés, le

thallium se transforme rapidement en alcool thallique que l'on voit perler à la surface du métal, puis tomber au fond du vase, au-dessous de l'alcool. De cette manière, en vingt-quatre heures, sans toucher à l'appareil, on peut se procurer aisément une centaine de grammes de l'huile pesante.

Dans cette préparation, l'alcool absolu s'hydrate toujours : d'où l'on peut déjà induire, indépendamment de l'analogie que présente cette oxydation avec celle des métaux alcalins, que l'alcool thallique est formé par la substitution de 1 équivalent de protoxyde de thallium anhydre à 1 équivalent d'eau de constitution dans l'alcool absolu. Cette induction est confirmée d'ailleurs, ainsi que je l'avais déjà reconnu dans mon premier Mémoire, par l'action de l'eau sur l'alcool thallique, laquelle régénère toujours de l'alcool ordinaire en mettant en liberté du protoxyde jaune hydraté, conformément à l'équation

$$C^4H^5O, TlO + 2HO = C^4H^6O^2 + TlO, HO.$$

Mais des faits, qui seront rapportés plus loin, ayant jeté des doutes dans mon esprit sur la réalité de cette substitution, j'ai essayé à diverses reprises d'obtenir une confirmation de mes premières inductions par des pesées de tous les éléments faites avant et après la transformation du thallium en huile pesante.

L'expérience était disposée de manière à recueillir directement dans un flacon plein d'alcool absolu, et à mesurer, sans pertes sensibles, tout l'alcool thallique produit. A cet effet, un entonnoir très-évasé, contenant de l'alcool absolu et au-dessus des feuilles de thallium, était engagé dans le col du flacon également rempli d'alcool; par cette disposition, les gouttelettes huileuses coulaient le long des parois de l'entonnoir et s'accumulaient au fond du flacon.

Les seules pertes notables, difficiles à éviter, résultaient de l'évaporation de l'alcool dans l'atmosphère raréfiée du récipient.

Je rapporterai ici les résultats de l'une des meilleures de ces préparations.

On avait mis en présence 116gr,33 de thallium en feuilles et 150 centimètres cubes d'alcool absolu, dont la densité à 0 degré, par rapport à l'eau prise à la même température, était 0,8067 (1). Après deux jours, dont la température moyenne a été de 17 degrés, on a mis fin à l'expérience, en pesant l'alcool thallique produit et le thallium non dissous que l'on eut soin de laver préalablement à l'eau pure, ainsi que la toile métallique de support, pour recueillir et apprécier la petite quantité d'huile qui les mouillait. On a déterminé, par un essai alcalimétrique, le métal contenu dans les eaux de lavage; enfin, on a distillé l'alcool surnageant l'huile pesante, pour le séparer de la portion de cette huile qu'il avait dissoute, et la densité du produit a été de nouveau mesurée à zéro.

	gr
Thallium de l'alcool thallique du flacon....	76,80
Thallium des eaux de lavage.............	10,20
Thallium non dissous..................	28,8
Total........	115,80

La différence avec le poids total employé est 0gr,53, c'est-à-dire inférieure à $\frac{1}{200}$ de ce poids.

La densité de l'alcool absolu, primitivement égale à 0,8067 à 0 degré, était devenue 0,817, nombre qui correspond à très-peu près à 97 degrés de l'alcoomètre de Gay-Lussac, et accusait, par conséquent, 3 pour 100 d'eau.

(1) Cet alcool avait été obtenu, par une seule distillation, d'un alcool marquant 97 degrés à l'alcoomètre Gay-Lussac, et qui avait séjourné quarante-huit heures en contact avec son volume de chlorure de calcium et de chaux vive. Il n'était pas encore parfaitement absolu. Toutefois son degré de pureté était bien grand, et le nombre que nous avons trouvé pour sa densité, déterminée avec soin, confirme celui qui a été donné par Gay-Lussac, et qui a été vérifié il y a cinq ans par M. Pouillet. En effet, la densité de cet alcool à 15 degrés était 0,7955, ou de 0,0015 seulement supérieure à celle que l'on doit regarder comme rigoureusement exacte.

Comme j'avais mesuré 128 centimètres cubes restants, il s'était donc produit en tout $3^{gr},8$ d'eau, avec une erreur qui ne me paraît pas pouvoir dépasser $\frac{1}{10}$.

Or, la transformation en alcool thallique C^4H^5O, TlO des 87 grammes de thallium dissous suppose la production théorique de $3^{gr},83$ d'eau. L'accord est plus satisfaisant que je n'avais osé l'espérer.

Il y a dans les nombres obtenus une autre vérification qui me semble ne pas devoir être négligée. Ainsi, sur 150 centimètres cubes d'alcool absolu employé, 28 ont disparu pour former 106 grammes d'alcool thallique, en défalquant, bien entendu, les $3^{gr},8$ d'eau produite. Or, 26 centimètres cubes est le volume théorique exigé pour la composition et la proportion de l'huile pesante. La différence en moins de 2 centimètres cubes s'explique bien par les pertes inévitables de vapeur alcoolique, soit condensée sur le récipient de la machine pneumatique, soit entraînée par l'aspiration ou dans la distillation.

Ces vérifications, quoique ne pouvant offrir une grande précision, établissaient cependant déjà une forte présomption en faveur de la composition que j'ai assignée à l'alcool thallique. Cette présomption devait être changée en certitude par l'analyse directe.

Composition. — L'alcool thallique, préparé comme il vient d'être dit, offre une densité, par suite une composition variables soit avec la quantité relative d'alcool employé, soit avec le degré aréométrique de ce liquide. Ainsi, dans quatre préparations différentes, les composés obtenus ont eu pour densités respectives 3,552, 3,550, 3,554 et 3,612. Pour la préparation des trois premiers, on avait pris environ cinq fois autant d'alcool absolu que d'alcool thallique à produire. Dans la quatrième, les proportions étaient encore les mêmes, mais l'alcool employé marquait 97 degrés seulement à l'aréomètre de Gay-Lussac.

Tous ces liquides, dissous ou plutôt décomposés dans

l'eau, ne donnaient finalement à l'analyse que du carbonate de thallium et de l'alcool; d'où l'on pouvait conclure qu'ils ne renfermaient réellement, comme éléments capables d'en faire varier la densité, que de l'alcool ordinaire ou du protoxyde en dissolution.

Je me suis alors efforcé d'arriver à une composition bien définie et constante, d'abord en agitant l'alcool thallique avec de l'alcool absolu, dans l'espoir de transformer en huile pesante l'oxyde simplement dissous, ensuite en chauffant au bain-marie à 100 degrés cette huile afin de chasser l'alcool qui pouvait être en excès. Les résultats obtenus ont été d'abord très-variables et véritablement décourageants.

L'huile pesante dissout de l'alcool en proportions notables, variables d'ailleurs; de là des variations de densité depuis 3,553 jusqu'à 3,480, et des densités anormales allant jusqu'à 3,661.

La chaleur chasse, à la vérité, cet alcool, de façon qu'en maintenant au bain-marie à 100 degrés un échantillon dont le poids spécifique est 3,489, on obtient successivement après une, deux, trois heures les nombres 3,501; 3,520; 3,548.

Un autre échantillon de densité 3,520 a donné les nombres 3,535; 3,541; 3,548; 3,583.

Pendant que ces liquides sont soumis à l'influence de la chaleur, on voit se dégager de leur masse des petites bulles de vapeur dont le nombre diminue avec la durée de l'échauffement. Ces bulles sont formées de vapeurs alcooliques, mais en faible quantité; car 40 grammes d'huile pesante cristallisable à 0 degré, chauffés pendant trois heures, n'ont abandonné dans un petit tube condenseur refroidi à la glace qu'une quantité d'alcool si faible, qu'elle suffisait à peine à mouiller le tube.

En soutenant plus longtemps encore la chaleur, il est possible de dépasser la densité 3,583. Mais il faut observer qu'à partir d'une certaine limite, 3,550 environ, le com-

posé thallique brunit toujours, en abandonnant un peu d'oxyde noir.

Quant à l'huile, pour laquelle on avait trouvé les densités anormales 3,640 ; 3,661, la chaleur, au lieu d'en accroître encore le poids, le diminue, et l'on retombe sur la série des densités des précédents échantillons.

Voici la cause de cette singulière anomalie :

J'avais observé que la plupart des échantillons d'alcool thallique présentaient cette particularité de se troubler, de blanchir à la température zéro, plus ou moins facilement d'ailleurs selon leur origine. Quelques-uns, ceux qui avaient été maintenus plusieurs heures dans l'eau bouillante et qui n'étaient restés en contact avec aucune trace d'alcool, conservaient seuls leur limpidité, bien qu'ils se congelassent à plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un jour je remarquai qu'un des liquides, celui précisément dont la densité, 3,661, m'avait paru la plus anormale, se cristallisait pendant son exposition à la glace, et diminuait alors considérablement de volume. Je fus alors porté à penser que les densités exceptionnelles de liquides ayant dissous de l'alcool absolu provenaient tout simplement de la diminution de volume qu'ils éprouvent en changeant d'état plus ou moins complétement à la température de la glace fondante. Par conséquent, pour avoir des résultats comparables, il fallait prendre la densité à une température où le changement d'état ne pouvait se produire ni par une congélation complète, ni même par le trouble qui semblait indiquer un commencement de congélation. En effet, en opérant à 10 degrés, je trouvai que la densité du liquide cristallisable dans la glace, primitivement égale à 3,640, était 3,504, laquelle, ramenée à 0 degré par le calcul, à l'aide du coefficient de dilatation 0,0007 (1), n'est plus que 3,529.

---

(1) Ce nombre a été déduit de deux densités prises à 0 et à 20 degrés sur un échantillon d'alcool thallique qui ne se troublait pas à la glace.

L'action de la chaleur sur l'alcool thallique, quelle que fût sa densité primitive, ne me donnait donc pas le moyen d'arriver à un composé parfaitement défini, facile à reproduire et devant correspondre exactement à la formule

$$C^4H^5O,TlO.$$

J'eus recours alors à la concentration sous le récipient de la machine pneumatique. Mais un autre genre de difficultés, résultant du peu de stabilité de l'alcool thallique, se présenta.

D'abord, j'avais remarqué que les divers échantillons, qui se troublent ou se solidifient à la glace, laissaient dégager, en reprenant leur limpidité à la température ambiante, une foule de petites bulles que je pris d'abord pour de l'air. En faisant le vide sur ces échantillons, on augmentait le nombre des bulles au point de produire une véritable ébullition. Toutefois ce dégagement diminuait peu à peu, finissait par disparaître au bout de quelques heures, et avait pour conséquence un accroissement de densité du liquide. Mais, chose curieuse, c'est que le même liquide, refroidi de nouveau à la glace dans le tube même où l'on avait mesuré la densité, puis exposé sous le récipient de la machine pneumatique, abandonnait encore notablement des bulles gazeuses, en même temps qu'il augmentait de poids spécifique. Et ce phénomène pouvait se reproduire un grand nombre de fois successivement; c'est-à-dire qu'il suffisait de congeler (1) l'alcool thallique à plusieurs reprises différentes, et à chaque fois de faire le vide sur cet alcool, pour en dégager toujours de nouvelles bulles gazeuses, par suite pour en augmenter considérablement la densité. C'est ainsi qu'après huit jours de congélation et

(1) Le liquide soumis à cette série d'épreuves ne se trouble plus à la glace, et son point de congélation s'abaisse d'autant plus au-dessous de o degré que le liquide est lui-même plus lourd.

d'exposition successives dans le vide, j'ai fait monter un échantillon de la densité 3,552 à la densité 3,685 ! Mais le gaz qui s'est dégagé, et qui n'est ni de l'air ni de l'éther, mais peut-être bien de l'alcool, est l'indice d'un commencement de décomposition; car le liquide s'est coloré peu à peu, et le plus lourd a même fini par brunir complétement.

Toutes les expériences que je viens de rapporter prouvent suffisamment qu'il n'est pas facile d'arriver à une composition nettement définie et constante de l'alcool thallique. Toutefois, considérant que j'ai obtenu un liquide ne se troublant pas à zéro, et ne brunissant pas à 100 degrés, je suis porté à penser que ce corps, dont la densité variait entre des limites restreintes voisines de 3,550, est celui qui a la composition

$$C^4H^5O, TlO.$$

Mon opinion a été surtout fortifiée par les analyses suivantes.

Dans ces analyses, je me suis borné à doser le thallium, parce que le poids considérable de son équivalent ne m'aurait pas permis de déterminer l'hydrogène avec une précision suffisante. J'ai donc pesé une certaine quantité d'alcool thallique, dans un ballon léger taré à l'avance, et j'ai transformé ce liquide en chlorure. Ce dernier a été desséché avec soin, puis pesé dans le ballon même où il avait été formé.

Voici le tableau des nombres fournis par cinq de ces déterminations :

NUMÉROS.	DENSITÉ de l'alcool thallique.	POIDS			DIFFÉRENCE.
		de l'alcool thallique.	du chlorure trouvé.	du chlorure calculé.	
I	3,510	gr 17,240	gr 16,566	gr 16,582	— 0,016
II	3,530	7,718	7,420	7,423	— 0,003
III	3,550	8,750	8,404	8,409	— 0,005
IV	3,598	7,128	6,895	6,859	+ 0,036
V	3,683	15,200	14,773	14,620	+ 0,153

Ces nombres montrent bien que, dans les échantillons qui ont été agités avec de l'alcool absolu, et dont la densité est inférieure à 3,550, il y a une quantité de thallium un peu moindre que celle qui correspond rigoureusement à la formule

$$C^4H^5O, TlO;$$

tandis que, dans les échantillons les plus lourds, le n° V en particulier, il y a manifestement un excès de métal. Du reste, il ne faut pas s'exagérer l'importance des différences offertes par les n°ˢ I, II et III; elles sont en réalité très-faibles, puisqu'elles sont inférieures à $\frac{1}{1000}$ de la quantité analysée. Aussi, je le répète, je crois être très-près de la vérité, quand j'adopte pour densité normale du composé thallique le nombre 3,550.

Propriétés de l'alcool éthylthallique. — Je me suis attaché à l'étude de ce curieux liquide, je dois le dire, surtout à cause de ses propriétés physiques exceptionnelles. C'est le plus lourd des liquides connus après le mercure. C'est aussi, comme on va le voir, celui qui est doué de la

plus grande énergie de réfraction et de dispersion pour la lumière.

J'ai mesuré les coefficients relatifs à ces deux phénomènes optiques avec un instrument qui n'est autre chose que le goniomètre Babinet, dont le cercle divisé permettait d'apprécier directement les quinze secondes. On obtenait l'angle de déviation minimum en mesurant l'angle d'écart d'un même rayon réfracté par le prisme, lorsqu'on donne à celui-ci deux positions différant de 180° — A, A étant l'angle du prisme. De cette façon, la valeur de la déviation minima, moitié de l'angle mesuré, était obtenue avec une erreur au plus égale à 8 secondes; par suite, la valeur de l'indice avec une erreur à peine supérieure à celle que produit une différence de $\frac{1}{10}$ de degré dans la température.

Cette influence de la température est si considérable, qu'il est de la plus grande importance d'effectuer les mesures des indices, correspondant aux diverses raies du spectre, à un degré bien déterminé èt constant. Des corrections calculées sur des observations faites à des températures différentes sont toujours incertaines, et elles ne sont pas du tout les mêmes pour des raies différentes. Nous avons eu soin d'opérer autant que possible à une température constante (1), quoique ici l'incertitude résultant de la composition du liquide soumis aux mesures ne nous imposât pas une aussi rigoureuse obligation.

Nous ne rapporterons que les nombres correspondant aux trois raies principales, B, D, H, comparés à ceux du sulfure de carbone mesurés dans des conditions identiques.

---

(1) Dans un autre Mémoire nous ferons connaître un procédé que nous avons imaginé pour obtenir les indices de réfraction des liquides, non-seulement à une température constante, mais encore à une témpérarure déterminée choisie à volonté.

...on des vapeurs à la surface des Corps solides,
...r M. Magnus.

Fig. 2.

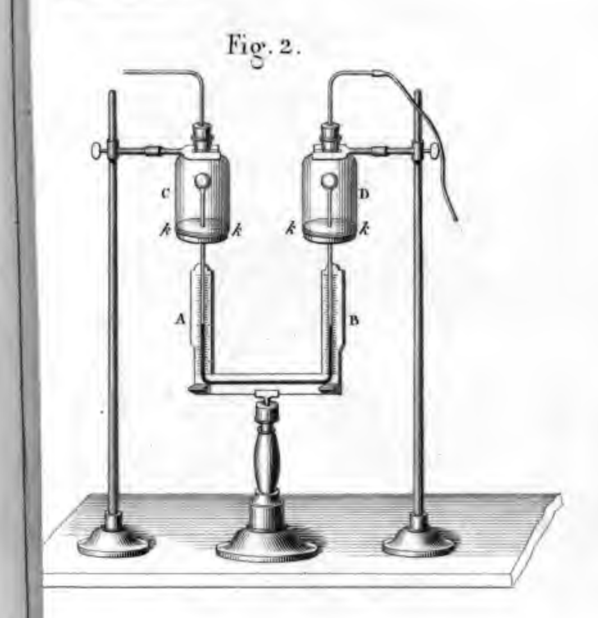
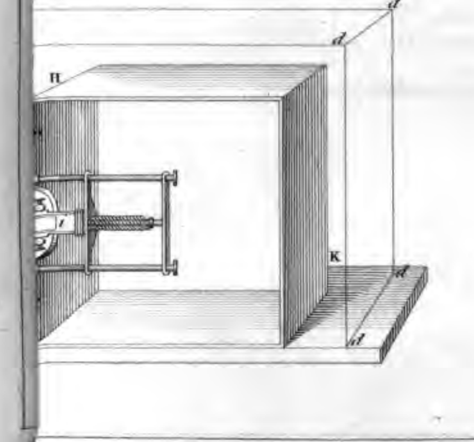


Fig. 4.



Dulos s

LE et F. BEILST

190 200 210 220

Na α

Na α

Li

ité
ute
ré-

al-
ca-

nés

5

Alcool thallique de densité 3,550; *température,* 20 *degrés.*

RAIE B	RAIE D	RAIE H	POUVOIR DISPERSIF, $n_v - n_r$
1,6615	1,6676	1,7590	0,0975

Sulfure de carbone pur; température, 20 *degrés* (1).

RAIE B	RAIE D	RAIE H	POUVOIR DISPERSIF, $n_v - n_r$
1,6140	1,6330	1,6935	0,0795

Ces pouvoirs réfringents et dispersifs, déjà si considérables, peuvent encore s'accroître avec la densité du composé thallique, ainsi que le prouvent les nombres suivants.

Alcool thallique de densité 3,612, *très-blanc et limpide; température,* 20 *degrés.*

RAIE B	RAIE D	RAIE H	POUVOIR DISPERSIF.
1,6725	1,7170	1,7678	0,953

Si l'état de coloration du n° V, p. 383, dont la densité était 3,683, m'eût permis de mesurer l'indice, nul doute que j'eusse obtenu des nombres supérieurs encore aux précédents.

Pour ces propriétés optiques exceptionnelles, l'alcool thallique pourra devenir le sujet de vérifications ou d'applica-

(1) Les nombres de ce second tableau sont d'accord avec ceux qu'a donnés M. Verdet dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LIX, p. 486.

tions scientifiques. Il sera curieux, par exemple, de répéter avec ce corps les intéressantes expériences que M. Verdet a faites sur le sulfure de carbone dans le but de rechercher les rapports qui existent entre le magnétisme et la lumière.

L'alcool thallique est soluble dans l'alcool absolu, dans la proportion de $\frac{1}{5}$ de son poids environ. La dissolution se trouble quand on commence à la chauffer, pour reprendre sa limpidité soit par une température plus élevée, soit par le refroidissement. Elle dépose du protoxyde blanc hydraté, si l'alcool n'est pas anhydre.

Une conséquence de cette solubilité, c'est que l'alcool doit lui-même pouvoir se dissoudre dans l'huile pesante. Nous avons vu en effet qu'en agitant un mélange de ces deux liquides on diminuait la densité du second, mais que par la chaleur ou l'exposition dans le vide on enlevait aisément le premier, de manière à accroître la densité jusqu'à une certaine limite, sans décomposition apparente.

L'éther est le dissolvant le plus parfait de l'alcool thallique. S'il est pur et privé d'air, la solution reste limpide; mais s'il est impur, si c'est de l'éther ordinaire des pharmacies, fût-il même rectifié une ou deux fois, les choses se passent tout autrement.

Un mélange à volumes à peu près égaux des deux liquides ne reste qu'un instant limpide; il devient presque immédiatement opalescent, jaunâtre, souvent brun, si l'on augmente la proportion d'éther; puis on voit apparaître et grandir, sur une foule de points de la paroi du récipient, comme autant de centres de cristallisations rayonnées, qui ne sont autre chose que du protoxyde hydraté. C'est merveille de voir la facilité avec laquelle se forment ces cristaux. Mais indépendamment de cette action, qui est due à l'eau que renferme l'éther, il y en a une autre qui consiste dans la coloration brune que prennent peu à peu et les cris- [illegible] liqueur. Cette coloration est due soit à l'oxygène [illegible] ns l'éther, soit plutôt à un principe oxydant que [illegible] en distillant la partie la plus volatile de l'éther.

Ces réactions opérées, le mélange s'éclaircit peu à peu, mais une seconde addition d'éther y détermine un nouveau trouble et une nouvelle cristallisation, et ainsi de suite jusqu'à une certaine limite, qui ne me paraît atteinte qu'au moment où la dissolution ne renferme plus d'alcool thallique.

J'ajoute que la dissolution limpide, qui ne dépose plus de protoxyde à la température ordinaire, en peut abandonner par un refroidissement lent sous la forme de beaux cristaux blancs. Le protoxyde de thallium est donc blanc quand il est pur. Un refroidissement brusque de plusieurs degrés au-dessous de zéro produit également un nouveau dépôt blanc, mais amorphe, du même oxyde. Enfin, en distillant à une température voisine de 50 degrés le mélange éthéré limpide, on obtient comme résidu de l'opération tout l'alcool thallique qui était en dissolution.

Cette action de l'éther ordinaire sur l'alcool thallique est tellement sensible et caractéristique, qu'elle me paraît fournir un excellent moyen de reconnaître si un éther est pur et anhydre.

Le chloroforme dissout, sans décomposition apparente d'abord, une grande quantité d'alcool éthylthallique. Mais au bout de peu de temps le mélange se trouble, et abandonne lentement d'abondants cristaux de protochlorure de thallium. En même temps, il se produit une matière photogénique, très-sensible à l'action de la lumière, qui colore le chlorure en rouge foncé. De l'alcool a été mis en liberté, et le tout est fortement alcalin. On trouve en outre, dans le résidu soluble, après avoir séparé le chlorure, un sel qui présente les caractères des formiates.

L'alcool thallique est assez bon conducteur de la chaleur, mais ne laisse pas passer le courant de trois forts éléments Bunsen. Il se congèle par un froid de 3 degrés environ au-dessous de zéro. S'il a été agité avec de l'alcool absolu, il cristallise facilement à la glace et même un peu au-dessus

Mais s'il a été concentré par les moyens que j'ai fait connaître, au point d'atteindre des densités supérieures à 3,550, on observe que son point de congélation s'abaisse successivement jusqu'à — 5, — 10 et — 12 degrés, c'est-à-dire d'autant plus que la densité augmente davantage.

La dilatation apparente pour 100 degrés, prise sur un échantillon dont la densité était 3,560, a été trouvée égale à 0,072. Le coefficient moyen entre 0 et 20 degrés, déduit des densités prises à ces deux températures sur un échantillon semblable, qui ne se troublait pas à la glace, est égal à 0,00070, nombre peu différent de 0,00072, coefficient moyen apparent entre 0 et 100 degrés.

L'action de la chaleur sur l'alcool thallique m'a paru des plus remarquables, et diffère essentiellement de celle que le même agent exerce sur l'alcool potassique; ce qui se conçoit d'ailleurs *à priori*, puisque le potassium ne peut être réduit comme le thallium. Je l'ai étudiée à diverses reprises, avec l'espoir de trouver dans les produits de la décomposition de l'alcool thallique une confirmation nouvelle de la formule que j'ai assignée à ce corps.

Lorsqu'on chauffe cet alcool dans un bain d'acide sulfurique ou d'huile, de manière à graduer à volonté la température, on observe vers 130 degrés un dégagement sensible de petites bulles gazeuses. Ces bulles augmentent rapidement à mesure que la température monte. Entre 170 et 180 degrés, une véritable ébullition a lieu, et l'on voit tout à coup apparaître dans la masse du liquide des lamelles brillantes de thallium. En même temps de l'alcool passe à la distillation. Le gaz qui se dégage, avec une régularité frappante si l'on ne dépasse pas 190 à 200 degrés, est de l'hydrogène.

Afin de me rendre un compte exact des diverses particularités de cette distillation, j'ai disposé un appareil permettant de condenser les vapeurs alcooliques dans un petit courbé refroidi à la glace, et de recueillir les gaz sur

eau ou le mercure. Je rapporterai ici les résultats d'une e ces expériences, l'une des meilleures de celles qui ont pu tre menées à bonne fin.

$17^{gr},758$ d'alcool thallique, dont la densité à zéro était 1,558, ont dégagé de 160 à 200 degrés 289 centimètres ubes d'un gaz non absorbable par la potasse, brûlant xactement comme de l'hydrogène pur, et que deux analyses eudiométriques ont prouvé en effet être de l'hydrogène sensiblement pur.

On a recueilli en même temps, dans le tube condenseur, $2^{gr},149$ d'un liquide renfermant quelques lames cristallines blanches, nacrées, d'un corps qu'on a reconnu être du carbonate de thallium, entraîné sans doute mécaniquement par le dégagement gazeux. Le liquide alcoolique, séparé par distillation de cette petite quantité de carbonate, brûlait avec la flamme bleu pâle de l'alcool ordinaire, bouillait de 79 à 80 degrés, et avait pour densité à 0 degré le nombre 0,811 ou 0,799 à 15 degrés, valeur exacte de la densité de l'alcool absolu à $\frac{5}{1000}$ près.

Enfin le résidu du tube à décomposition était fortement alcalin. Il renfermait du carbonate et de l'acétate de thallium, mélangés à une quantité relativement très-considérable de métal réduit.

Quand la température est poussée trop brusquement vers la fin de l'opération, il se dégage des vapeurs blanches composées de carbonate, lesquelles doivent être accompagnées d'un peu de gaz carbonique, puisqu'à la distillation le carbonate se décompose toujours partiellement.

Si, au lieu d'arrêter l'expérience vers 200 degrés lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on chauffe à feu nu de manière à arriver peu à peu à une décomposition totale, on ne fait dégager que des gaz carbonique et oxyde de carbone, dans le rapport de 3 à 1 en volume environ, un peu d'acétone et de l'acide acétique. Il est toujours très-difficile de terminer d'une façon satisfaisante l'opération, parce

que le tube où elle se fait fond et crève sous l'influence sans doute d'un peu d'oxyde restant avec le thallium métallique.

Quant à la représentation symbolique des réactions précédentes, je dois avouer que je n'en ai pas trouvé de satisfaisante. Une étude plus approfondie de l'action de la chaleur est donc à refaire.

Propriétés chimiques. — L'alcool thallique est décomposé par l'humidité de l'air; l'oxyde s'hydrate et devient libre en même temps que l'alcool. La décomposition est plus rapide au contact de l'eau, surtout si on la favorise par l'agitation. Le protoxyde hydraté apparaît alors sous la forme d'une masse volumineuse d'un blanc jaunâtre, qui se dissout avec facilité et tout entière dans l'eau.

Cette décomposition que l'humidité de l'air exerce sur l'alcool thallique rend difficile sa conservation. On ne le préserve de toute altération qu'en le recouvrant d'une légère couche d'alcool absolu.

Les tubes, les flacons, les récipients fermés de toute nature où on le conserve noircissent au bout d'un certain temps, variable avec la température et le volume d'air confiné. C'est la variété noire, peu soluble, du protoxyde qui se produit dans ces circonstances par suite d'une déshydratation, et non pas le peroxyde, comme on serait porté à le croire *à priori*.

L'alcool thallique peut être décomposé, et le thallium lentement déplacé par le potassium et le sodium. Le fer, le zinc, le plomb, même sous l'influence d'un courant électrique, n'exercent aucune action semblable.

Les acides sulfurique, chlorhydrique s'emparent de l'oxyde de thallium pour former du sulfate et du chlorure, en dégageant de l'alcool régénéré. La réaction me paraît devoir être formulée ainsi :

$$\ldots O^2 + HCl = C^4H^6O^2 + TlCl;$$

...laire du composé thallique étant

représenté par $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Tl\end{matrix}\right\}O^2$, de préférence à celui que représenterait la formule C^4H^5O,TlO, parce que jamais, dans les réactions auxquelles j'ai soumis ce liquide, je n'ai pu dégager d'éther. Cette manière de voir me semble en outre confirmée par le mode d'action de l'acide carbonique qui s'unit directement à l'alcool thallique, au lieu de se combiner simplement avec l'oxyde. En effet, si l'on fait arriver le gaz acide sec sur l'huile pesante, on voit se former immédiatement une pellicule blanche d'un composé dont on accroît aisément la quantité par l'agitation et la chaleur. Le corps solide, blanc, que l'on obtient ainsi est bien une combinaison d'alcool thallique et d'acide carbonique; car d'abord il ne se décompose pas à 100 degrés; ensuite, chauffé fortement dans un tube de verre, il laisse dégager des fumées épaisses blanches, un liquide empyreumatique, et donne comme résidu du thallium métallique. Le carbonate de thallium au contraire, sous l'influence de la chaleur, se décompose en abandonnant simplement du gaz carbonique, et laisse un résidu jaune de protoxyde fondu.

L'action du sulfure de carbone sur l'alcool thallique est des plus vives, si l'on mélange sans précaution ces deux liquides. Il y a échauffement considérable de toute la masse en partie transformée en sulfure noir, et projection de la matière hors du tube où se fait l'expérience. En laissant tomber goutte à goutte l'alcool thallique dans le sulfure de carbone, et en ayant soin de remuer, on modère la réaction, en même temps qu'on change la nature du produit qui ressemble alors à une sorte de gelée jaunâtre et très-volumineuse.

Enfin, comme dernière propriété pouvant servir à caractériser l'alcool éthylthallique, je dirai que ce corps s'enflamme au contact d'une bougie allumée, et brûle avec une flamme verte peu éclairante. Le résidu de la combustion consiste en oxyde noir et en gouttelettes de thallium.

Alcool amylthallique $\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ Tl \end{matrix}\right\} O^2$.

Ce composé peut être préparé de la même manière que le précédent; mais l'action est beaucoup plus lente, ce qu'explique assez bien la différence de tension des vapeurs des deux alcools amylique et éthylique à la température ordinaire. Aussi est-il préférable de recourir au moyen suivant :

On introduit dans une cornue, en proportions équivalentes, de l'alcool éthylthallique et de l'alcool amylique pur, et l'on soumet le mélange à l'action de la chaleur. Les deux liquides, qui sont restés séparés, à cause de la petite quantité relative d'alcool amylique, ne tardent pas à se mêler intimement.

De 80 à 90 degrés, une ébullition très-vive se manifeste: c'est l'alcool ordinaire déplacé qui distille. Quand le déplacement est à peu près complet, l'ébullition cesse, et la température s'élève graduellement. Il est convenable de la laisser monter jusqu'à 140 ou 150 degrés, afin d'assurer tout le départ de l'alcool amylique, qui pourrait être en excès. Si l'on dépassait cette limite, on en serait d'ailleurs bientôt averti par le trouble, le commencement de décomposition qu'éprouverait le liquide de la cornue.

Propriétés. — Ainsi préparé, l'alcool amylthallique est une huile pesante dont l'odeur rappelle celle de l'alcool qui lui a donné naissance. Sa densité est 2,465. Mais, comme celle de son homologue, l'alcool éthylthallique, elle peut varier, non toutefois dans des limites aussi étendues, et atteindre la valeur 2,518. Ce serait encore le plus lourd des liquides après le mercure, si le composé précédent n'existait pas.

Son indice de réfraction, correspondant à la raie D, est égal à 1,572 à 20 degrés ; un peu inférieur, par conséquent, à celui ulfure de carbone. Il augmente aussi avec la densité.

L'alcool amylthallique ne se congèle pas par un froid de 20 degrés au-dessous de zéro. Il est très-soluble dans l'alcool amylique, mais très-peu dans l'alcool ordinaire. Comme son homologue, il se dissout d'abord dans le chloroforme; puis la dissolution se trouble par la production de chlorure de thallium et d'une substance qui ne noircit qu'à la lumière.

L'action de l'éther est la même que sur l'alcool éthylthallique; c'est-à-dire que l'éther, s'il est pur, dissout facilement l'alcool amylthallique sans coloration ni dépôt cristallin; mais s'il est impur, il produit un trouble, une coloration plus ou moins foncée avec dépôt de protoxyde cristallisé.

L'alcool amylthallique brûle avec une flamme plus blanche, plus éclairante, mais moins verte que son homologue. Le résidu de la combustion est d'ailleurs semblable.

Il en est aussi de même de l'action d'une chaleur réglée. De l'hydrogène pur se dégage, de l'alcool amylique distille, du carbonate et du valérianate de thallium restent avec une quantité relativement considérable de métal réduit.

La décomposition par l'humidité de l'air et par l'eau se fait avec beaucoup plus de lenteur que celle de l'alcool éthylthallique; c'est à ce point que si la proportion d'eau n'est pas relativement considérable, les deux liquides ne peuvent que très-difficilement se mélanger et agir l'un sur l'autre. L'alcool amylique déplacé surnage la dissolution.

Cette différence d'action des deux composés thalliques s'explique bien par l'insolubilité dans l'eau de l'alcool amylique.

La même résistance à la décomposition par l'eau fait que l'alcool amylthallique s'altère moins vite à l'air que l'alcool éthylthallique, et que les tubes, les flacons où on le conserve noircissent avec plus de lenteur.

En résumé, les propriétés de l'alcool amylthallique ressemblent beaucoup à celles de l'alcool éthylthallique.

Cette analogie des deux composés pouvait me dispenser sans doute de répéter sur le dernier les analyses que j'avais exécutées sur le premier. Aussi me suis-je borné à une seule détermination.

5^{gr},882 d'alcool amylthallique, dont la densité était 2,464, ont donné 4^{gr},825 de chlorure, tandis que la composition théorique, représentée par $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{11}\\ Tl\end{matrix}\right\} O^2$, exige 4^{gr},841. La différence 0,016 est assez faible, eu égard à la difficulté d'avoir ce composé thallique pur, pour que l'on puisse admettre la composition théorique en question.

Alcool méthylthallique $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\ Tl\end{matrix}\right\} O^2$.

Ce composé ne se produit qu'en quantités insignifiantes par la méthode générale exposée plus haut. Les feuilles de thallium se recouvrent d'une sorte de croûte blanche, qui est, à la vérité, de l'alcool méthylthallique, mais dont le peu d'insolubilité dans l'esprit de bois s'oppose à l'action ultérieure des vapeurs oxydantes.

On le prépare rapidement en aussi grande quantité qu'on le désire, en versant tout simplement un excès d'alcool méthylique pur sur l'un des deux alcools thalliques précédents. On agite le mélange, et l'on voit aussitôt apparaître un corps blanc, un peu grenu, très-peu soluble dans l'esprit de bois où il peut cependant cristalliser : c'est l'*alcool méthylthallique*. La réaction est accompagnée d'un développement de chaleur sensible.

Si l'on ne met pas de l'esprit de bois en excès, la décomposition est incomplète. C'est ce qui arrive, par exemple, avec des proportions équivalentes de cet alcool et du composé éthylthallique. On peut même, par une addition d'alcool ordinaire, rendre l'action de ce dernier prépondérante, au point de voir le composé solide blanc se liquéfier pour redevenir alcool éthylthallique.

Dans le cas d'une décomposition incomplète, l'application de la chaleur fait fondre aisément la partie solide, laquelle repasse de nouveau par le refroidissement à l'état solide, sous la forme de gros cristaux prismatiques obliques.

On enlève rapidement à l'alcool méthylthallique l'excès d'esprit de bois qu'il contient, en le pressant entre des doubles de papier buvard chaud, et on achève de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique, en présence de fragments de sodium pour absorber les vapeurs méthyliques.

Ainsi séché, l'alcool méthylthallique est un corps solide blanc, environ cinq fois plus lourd que l'eau, et possédant, comme on pouvait le prévoir *à priori,* des propriétés semblables à celles des deux précédents composés thalliques, ses homologues. Comme eux, il est peu stable, facilement décomposé par l'eau ou par l'humidité de l'air, soluble, faiblement toutefois, dans l'éther, plus faiblement encore dans le chloroforme, noircissant et se décomposant sous l'influence de la chaleur en dégageant non-seulement de l'hydrogène, mais encore une grande quantité d'oxyde de carbone avec de l'alcool méthylique, brûlant enfin à l'air avec une flamme fortement colorée en vert et laissant pour résidu de l'oxyde noir avec des gouttelettes de métal.

Sa composition doit être représentée également par $\left.\begin{matrix}C^2H^3\\Tl\end{matrix}\right\} O^2$, ainsi que le veut l'analogie, confirmée par les résultats suivants de l'analyse :

$5^{gr},436$ d'alcool solide sec ont donné $5^{gr},558$ de chlorure, tandis que la théorie exige $4^{gr},540$.

L'existence des trois composés que forme le thallium avec les trois alcools les plus connus indique suffisamment que les autres alcools, aujourd'hui nombreux, dont la Chimie s'est enrichie, pourront donner naissance à des composés homologues. J'ai limité mes observations aux trois précédents,

parce que mon but n'avait été d'abord que de rechercher des corps extrêmement réfringents et dispersifs.

Je ne terminerai pas sans faire observer que l'existence de ces trois corps est un fait nouveau et important à ajouter à toutes les analogies que j'ai le premier signalées pour rapprocher le thallium des métaux alcalins, contrairement à l'opinion de quelques savants anglais qui ont cru devoir l'en éloigner.

En plaçant dans les mêmes conditions d'oxydation du potassium, du sodium, du thallium, du magnésium, de l'aluminium et du plomb, les trois premiers métaux seuls se dissolvent dans les vapeurs alcooliques pour constituer des alcools métalliques correspondants; les autres n'éprouvent aucune altération.

COMMISSION SCIENTIFIQUE DU MEXIQUE.

DES VARIATIONS HORAIRES DU BAROMÈTRE;

PAR M. le Maréchal VAILLANT.

Naturæ studium ex rei publicæ negotiis jucundissima recreatio.

Lorsque, par un temps bien fait, et, de préférence, sous des latitudes intertropicales, on observe avec attention la hauteur à laquelle la colonne de mercure se soutient dans le baromètre, on ne tarde pas à remarquer que cette hauteur éprouve, aux différentes heures du jour, des variations qui suivent une marche tout à fait régulière, et qui sont tellement bien établies, que Humboldt (croyons-nous) a dit que l'élévation du mercure dans le tube barométrique pouvait servir d'horloge. C'est dans le domaine de la Physique [illegible] chose d'analogue à ce que présente au botaniste le [illegible] des feuilles ou des fleurs de certaines plantes

qui s'ouvrent ou se ferment, s'abaissent ou se redressent à un moment précis de la journée, ce qui avait donné au grand Linné l'idée de son *horologium plantarum.*

L'étude des phénomènes météorologiques sous la zone torride offre un intérêt tout particulier, et conduit bien plus facilement que dans les zones tempérées à la connaissance des lois générales qui régissent ces phénomènes. Entre les tropiques, en effet, ils sont dégagés de presque toutes les causes perturbatrices qui, dans nos climats, en rendent l'examen si difficile. C'est sous l'équateur que les variations horaires ont d'abord été reconnues. Bouguer, Lacondamine et Godin les observèrent, il y a plus d'un siècle, lors des voyages qu'ils firent ensemble en 1736 et 1737, dans l'Amérique méridionale. Ce phénomène, auquel on donne aussi le nom plus simple de *période diurne,* a été décrit par Humboldt dans l'ouvrage qu'il a publié en 1807; il a donné les heures précises auxquelles ont lieu les maxima et minima de hauteur de la colonne de mercure, ainsi que l'étendue de l'oscillation. M. Boussingault a confirmé par ses propres observations faites à Guayra (Colombie) celles que la science doit à Humboldt; et de longs calculs, comprenant un grand nombre d'années, ont fait arriver à des moyennes qui mettent hors de doute l'existence de la période diurne, même dans les latitudes déjà élevées du nord de la France. « Il résulte des relevés faits par Bouvard, à la demande de Laplace, sur les soixante et douze mois des six années écoulées depuis le 1er janvier 1817 jusqu'au 1er janvier 1823, que la variation diurne moyenne, à Paris, est égale à 0^{mm},801. Bouvard a aussi trouvé que la variation moyenne de chaque mois est toujours positive. »

Je ne connaissais pas les résultats auxquels était arrivé Bouvard, lorsque, mettant à profit les tableaux fournis par les *Annales de Chimie et de Physique,* j'ai pu aussi m'assurer par moi-même que les oscillations du mercure étaient

très-sensibles et tout à fait incontestables à Paris, principalement pendant la belle saison. J'ai discuté les tableaux météorologiques comprenant l'année 1825 tout entière et une partie de 1824. Je donnerai plus loin, et en détail, les résultats auxquels je suis arrivé; pour le moment, bornons-nous à dire qu'il ne faut pas s'attendre à trouver sous la latitude de Paris des écarts comme ceux qui se révèlent sous les tropiques : là leur étendue surpasse 2 millimètres.

La colonne de mercure atteint le maximum de son élévation vers 9 ou 10 heures du matin; il y a de l'une à l'autre de ces heures comme un solstice, comme une mer étale. A partir de 10 heures, le mercure commence à baisser; à midi, il est à très-peu près à une hauteur qui est moyenne parmi toutes les élévations de la journée. Depuis midi la colonne continue à baisser; elle atteint son minimum de hauteur vers 3 heures. De 3 à 4 heures du soir, nouvel état de repos, précurseur obligé d'un changement de signe dans le mouvement du mercure; et enfin, vers 4 ou 5 heures, la colonne recommence à monter.

Il y a, dans la soirée, vers 9 heures, un second maximum dans la hauteur du mercure, mais l'instant précis de ce maximum n'est pas encore bien connu; il paraîtrait même qu'après une ascension assez prononcée, assez rapide, qui s'effectue de 5 à 9 ou 10 heures du soir, le mercure ne cesse pas absolument de monter, mais que sa marche ascensionnelle, extrêmement lente et difficile à bien apprécier, continue encore pendant une heure, deux heures, peut-être même trois heures; après quoi survient un état stationnaire assez long, et enfin un mouvement d'abaissement très-lent aussi, et qui se continuerait même pendant la première heure qui suit le lever du soleil.

Tel est, dans ses circonstances principales, le phénomène météorologique auquel on a donné le nom de *période diurne;* arrivons à l'explication.

Supposons-nous au milieu d'une immense plaine située

sous les tropiques. Il est 5 heures du matin, l'air est calme, le temps est pur, le soleil va se lever. Il se lève en effet, et ses rayons, d'abord tangents à la surface de la terre, glissent sans l'échauffer, et sans communiquer pour ainsi dire aucune chaleur à l'air qui est en contact avec le sol. Bientôt, cependant, les rayons lumineux et calorifiques s'inclinent par rapport à l'horizon; par l'effet de cette inclinaison, ils élèvent la température des points qu'ils viennent frapper, et par suite aussi la température de l'air qui touche aux points échauffés par le soleil. Ces couches inférieures de l'atmosphère, par là même qu'elles changent de température, tendent à se dilater, à s'élever, et elles monteraient fort vite, en effet, si elles n'avaient pas à vaincre dans ce mouvement ascensionnel la résistance que les couches supérieures opposent à leur marche de bas en haut. Il faut donc que l'air déjà échauffé surmonte l'inertie de celui qui ne l'est pas encore, qu'il le soulève et le mette en mouvement. Tant que la colonne tout entière, pour ainsi dire, n'a pas participé à cette marche de bas en haut, la pression augmente sur le sol où nous avons supposé l'observateur; elle augmente, par conséquent, aussi dans l'air qui touche ce sol, et enfin sur la cuvette du baromètre, qui ne remplit pas ici seulement l'office d'un instrument mesurant le poids de l'air, mais aussi l'office d'un instrument mesurant l'élasticité, le ressort d'un volume d'air qui est comme renfermé dans un espace limité, dont la température augmente : en un mot, notre instrument est aussi bien un manomètre qu'un baromètre. Et, disons-le en passant, c'est parce qu'on a oublié trop longtemps ce double rôle de l'instrument dû au génie de Pascal et de Torricelli qu'on est resté si fort en arrière touchant les explications de beaucoup de phénomènes de météorologie. Revenons à la période diurne.

Dans la lutte dont nous avons parlé tout à l'heure, et qui s'établit entre la colonne atmosphérique et la partie d'air qui touche le sol échauffé par le soleil montant d-

plus en plus sur l'horizon, il y a un instant où la résistance est un maximum, et où, par conséquent, la colonne de mercure atteint sa plus grande hauteur. L'observation montre que ce maximum a lieu vers 9 heures du matin.

Il n'y a rien qui doive étonner dans ce résultat de l'observation : d'une part, dans les pays chauds, la plus grande chaleur du jour se produit dès 10 heures du matin ou à peu près ; d'autre part, c'est de 8 à 9 heures que la marche ascendante du thermomètre est la plus rapide. Nous avons vu, en Algérie, au commencement de septembre, au moment où nous repliions nos tentes dressées dans la plaine des Abd-el-Nour, entre Constantine et Sétif, tout le dessus de ces tentes recouvert de cristaux de glace, et le thermomètre posé à plat sur la toile était descendu d'un demi-degré au moins au-dessous de zéro. Le ciel était du plus beau bleu et l'air d'une transparence admirable. Le soleil se leva radieux, et, avant qu'il fût 8 heures, la chaleur était devenue accablante comme elle était la veille au moment de notre arrivée au bivouac. Si je me le rappelle bien, le thermomètre était déjà à 27 degrés centigrades, et il ne s'éleva guère plus de toute la journée.

De 9 à 10 heures du matin, il y a, comme nous l'avons dit, équilibre entre la force qui tend à imprimer un mouvement ascensionnel à la colonne d'air et la résistance que cette colonne oppose au mouvement.

A partir de 10 heures, la force ascensionnelle l'emporte décidément : l'inertie a été vaincue, la vitesse est imprimée de bas en haut à toute la colonne, et il s'opère comme une succion, comme un vide partiel sur le sol, et par conséquent sur la cuvette du baromètre. Le mercure s'abaisse dans le tube, non pas parce qu'il y a moins d'air au-dessus de cette cuvette, mais parce que cet air s'élevant verticale-

[illegible] rdu une partie de son poids et de son ressort.

[illegible] du mercure, commencée vers 10 heures à peu

[illegible] 'à 3 heures. A ce moment elle est com-

plète, suivant ce que montre l'observation, et le baromètre accuse un minimum. Cela n'a rien qui ne soit d'accord avec ce qu'on pouvait prévoir. La chaleur commence ou va commencer à diminuer; le vent solaire ou vent alizé va perdre de sa vitesse, vitesse qui, elle aussi, a pour effet de diminuer la pression de l'air sur le baromètre. Tout concourt donc à amener ce mouvement descendant de la colonne d'air, mouvement qui est rendu visible, on peut le dire, pour les personnes qui observent ce que devient la fumée, ce que deviennent les corpuscules qui sont en suspens dans l'air, aussitôt que le soleil commence à s'incliner vers l'horizon. Au lieu de monter, comme ils font au milieu du jour, ils restent à la surface du sol; le parfum des fleurs, au lieu de se dissiper dans l'atmosphère, se condense et devient plus fort et plus pénétrant. Tout montre un mouvement de l'air vers la terre; les nuages s'abaissent, les brouillards envahissent les vallées....

Il résulte du refroidissement du sol, à partir de 4 à 5 heures, un mouvement de haut en bas de toute la colonne atmosphérique correspondante; l'air y acquiert une vitesse, et cette force vive se traduit aux yeux par une ascension du mercure dans le baromètre. D'après l'observation, le métal atteint un niveau maximum de hauteur vers 9 heures du soir, douze heures après le premier maximum du matin. Mais, comme nous l'avons dit, il y a encore de l'incertitude sur l'instant précis de ce second maximum, incertitude qui peut s'expliquer par la lenteur avec laquelle la température s'abaisse pendant la nuit. Il y a d'abord une chute assez brusque du thermomètre, à partir du moment où le soleil commence à descendre vers l'horizon jusqu'à l'instant de son coucher et même un peu après : puis ensuite, bien que le sol continue en réalité à se refroidir, comme il est constamment touché par l'air qui descend et qui n'a pas encore perdu toute la chaleur qu'il a acquise pendant le jour, il s'établit, par l'effet de ce contact avec de l'air tou-

jours nouveau, non pas un équilibre complet dans la température, mais, du moins, une compensation partielle à l'effet du rayonnement du sol pendant la nuit.

L'ascension du mercure dans le baromètre, à partir de 4 à 5 heures du soir jusque vers 9 heures, serait certainement plus rapide et plus étendue, si la condensation de l'air dans les couches qui avoisinent le sol ne s'effectuait pas en même temps qu'un autre phénomène bien ordinaire qui prend dans les pays chauds des proportions considérables : je veux parler du serein et de la rosée. Le serein commence à se manifester dès la quatrième heure de l'après-midi dans les régions intertropicales, et des voyageurs sérieux rapportent même qu'il y a des jours au Sénégal où le phénomène est déjà sensible deux heures après le passage du soleil au méridien. Ce serein, qui change de nom et devient rosée le matin, est tellement abondant sous les tropiques, qu'il indique une très-grande conversion de vapeur d'eau en eau liquide; eh bien, cette eau, lorsqu'elle était à l'état de vapeur, exerçait sur la cuvette barométrique une pression qui s'ajoutait à la pression propre de l'air, et contribuait dans une certaine mesure à maintenir le mercure à la hauteur où il était parvenu; mais si ensuite, et lorsque l'air va descendre parce qu'il se refroidit par son contact avec le sol, la vapeur d'eau se convertit en serein, et n'occupe plus qu'une très-petite fraction de son volume primitif, cette diminution successive de la quantité d'eau qui était en vapeur au moment où l'air a commencé à prendre un mouvement descendant, ne pourra être qu'une atténuation apportée à la pression que la chute de la colonne d'air exerce sur le baromètre.

Il serait assez difficile d'évaluer avec un peu de précision la part qui revient à l'évaporation de la rosée dans l'ascension du mercure le matin, et, pareillement, d'estimer de combien le maximum du soir doit être inférieur à celui du matin par l'effet de la production du serein. La difficulté

est d'autant plus grande, qu'il ne s'agit pas seulement d'un poids à ajouter à celui de la colonne atmosphérique ou à retrancher du poids de cette colonne, mais qu'il y a principalement à tenir compte, quand il est question de la rosée, du ressort que la vapeur d'eau, aussitôt qu'elle est formée, acquiert par son mélange avec l'air déjà échauffé au contact du sol. Nous avons cependant voulu faire une supposition, et nous nous sommes demandé de combien une couche de rosée représentée par 2 millimètres de hauteur d'eau (supposition qui n'a rien d'excessif, croyons-nous) ferait monter le baromètre par le seul fait de sa vaporisation. Nous avons trouvé pour résultat une hauteur comprise entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{2}{10}$ de millimètre. Si nous admettons un effet d'égale étendue, mais en sens contraire, pour la diminution de la colonne mercurielle au maximum de 9 heures du soir, il viendra $\frac{3}{10}$ de millimètre, à peu près, pour la quantité dont le maximum du matin pourrait l'emporter sur le maximum de 9 heures du soir, étant admise, comme nous avons dit, la supposition que la rosée du matin, comme le serein du soir, représente une couche d'eau liquide de 2 millimètres de hauteur.

Nous avons expliqué au commencement de cette Note que, dans le courant de 1826, nous avions discuté les tableaux météorologiques de toute l'année 1825 et d'une partie de 1824, tels qu'ils sont donnés dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Nous avons réparti les jours, d'abord en catégories indiquées par l'état du ciel, puis ensuite en catégories déterminées par la direction du vent qui régnait pendant ces différents jours. Voyons d'abord à quel résultat le premier travail nous a conduit.

80 jours de ciel entièrement couvert. — La moyenne hauteur du baromètre, au moment du maximum de 9 heures du matin, a été...................	mm 756,82
La moyenne hauteur, au moment du maximum du soir, a été......................................	756,20
Différence...	0,62
116 jours de ciel nuageux. Maximum de 9^h du matin...	758,28
Maximum de 9^h du soir....	757,72
Différence...	0,56
48 jours de ciel parfaitement pur ou n'ayant que quelques petits nuages blancs et légers. Maximum du matin.	759,87
Maximum du soir..	758,53
Différence...	1,34

On voit par ces différences que, même pour les jours couverts et nuageux qui montrent les plus petits écarts entre les maxima, comme il était facile de le prévoir d'après l'explication que nous avons donnée du phénomène de la période diurne, ces écarts dépassent encore, et de beaucoup, les $\frac{3}{10}$ de millimètre auxquels nous avons été amené par notre supposition d'une couche de 2 millimètres d'eau se convertissant en vapeur, et réciproquement.

Le nombre des jours sur lesquels nos calculs ont porté n'est que de 244 : le surplus de l'année, c'est-à-dire 121 jours, ont été laissés de côté, parce qu'ils ne trouvaient pas à se placer nettement dans les catégories que nous avions adoptées.

Les recherches qui suivent comprennent les 365 jours de l'année; ils se répartissent ainsi en les classant d'après les directions du vent :

Vents. N. N.N.O. N.N.E.	75 jours.	Hauteur moyenne du maximum de 9h du matin...........		mm 761,40
		Hauteur moyenne du maximum de 9h du soir...........		761,36
			Différence...	0,04
Vent N.E..	27 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		762,36
		Haut. moyenne à 9h du soir...		761,13
			Différence...	1,23
Vents. E. E.N.E. E.S.E.	30 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		758,29
		Haut. moyenne à 9h du soir...		757,18
			Différence...	1,11
Vent S.E..	12 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		753,59
		Haut. moyenne à 9h du soir...		752,48
			Différence...	1,11
Vents. S. S.S.E. S.S.O.	61 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		755,41
		Haut. moyenne à 9h du soir..		753,27
			Différence...	2,14
Vent S.O..	61 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		756,24
		Haut. moyenne à 9h du soir...		754,72
			Différence...	1,52
Vents. O. O.S.O. O.N.O.	58 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		756,69
		Haut. moyenne à 9h du soir...		756,24
			Différence...	0,45
Vent N.O..	41 jours.	Haut. moyenne à 9h du matin.		759,10
		Haut. moyenne à 9h du soir...		759,02
			Différence...	0,08

Les chiffres qui précèdent ont leur enseignement. Nous nous bornerons à faire remarquer encore, comme nous avons fait à l'égard de la répartition des jours de l'année

d'après l'état du ciel, que la différence du maximum du matin au maximum du soir est toujours dans le même sens, et que si on excepte les deux cas des vents dont les directions avoisinent le nord et le nord-ouest, les différences des moyennes dépassent généralement de beaucoup les $\frac{3}{10}$ de millimètre que nous avait donnés la supposition d'une couche d'eau de 2 millimètres de hauteur.

A voir la régularité avec laquelle se produisent les phases du phénomène de la période diurne, même à la latitude de Paris, pourrait-on s'étonner de la marche, pour ainsi dire chronométrique, que suit ce phénomène sous les tropiques, et qui a fait écrire ces lignes par Humboldt : « Aucune circonstance atmosphérique, ni la pluie, ni le beau » temps, ni le vent, ni les tempêtes, n'altèrent la parfaite » régularité de ces oscillations sous les tropiques : elles se » maintiennent les mêmes en tous temps et en toutes » saisons. »

Humboldt a donné la loi de ces variations sous la zone torride : en appelant Z la hauteur moyenne du mercure pour toute la journée, ou, ce qui est la même chose, la hauteur à midi, on a :

L'oscillation, à 9 heures du matin, égale à..	Z + 1^{mm},1280
Celle de midi..........................	Z
Celle de 4 heures du soir...............	Z — 0,9024
Celle de 11 heures du soir..............	Z + 0,2256
Et enfin celle de 4 heures du matin.......	Z — 0,4512

car Humboldt dit avoir remarqué que le mouvement ascensionnel qui se produit à partir de 5 heures du soir, et qui atteint comme un maximum vers 9, 10 ou même 11 heures du soir, cesse vers cette dernière heure, et qu'il est remplacé par une chute très-lente du mercure, chute qui se continue jusque vers 4 heures du matin, où elle est 0^{mm},4512 par rapport à la hauteur moyenne de la ée.

L'explication que nous avons donnée de la période diurne rend très-facilement raison de cette dernière phase du phénomène. En effet, il doit arriver un moment où la colonne d'air qui se condense en se rapprochant du sol a perdu presque toute sa vitesse de haut en bas, et par conséquent où elle n'exerce plus, sur la cuvette barométrique, d'autre action que celle qui résulte de son poids. Il n'y a pas de raison, au contraire, pour que la rosée cesse de se former et de remplacer de la vapeur d'eau, qui pesait sur le baromètre, par de l'eau liquide qui ne pèse pas sur cet instrument. Il peut donc y avoir une chute de mercure qui aurait son point de départ vers minuit, et qui se continuerait lentement jusqu'au moment où le soleil du matin commencera à échauffer le sol et à convertir la rosée en vapeur.

Dans un Mémoire fort remarquable où Ramond a traité la question des variations horaires du baromètre, on trouve un tableau qui présente les résultats de 2065 observations faites à Clermont : voici ce tableau ; nous y conservons la notation de Z pour la hauteur du baromètre à midi ou pour la hauteur moyenne de la journée.

	MATIN.	MIDI.	APRÈS-MIDI.	SOIR.	ABAISSEMENT.	ASCENSION
	mm		mm	mm	mm	mm
Printemps..	Z+0,39	Z	Z—0,72	Z+0,33	1,11	1,05
Été........	Z+0,32	Z	Z—0,56	Z+0,33	0,88	0,89
Automne. ..	Z+0,33	Z	Z—0,41	Z+0,47	0,74	0,88
Hiver......	Z+0,37	Z	Z—0,36	Z+0,36	0,73	0,72

Il résulterait de ce tableau que, dans nos climats, l'abaissement de la journée se réduirait à la moitié de celui qu'on observe à l'équateur. Une autre conséquence à tirer du même tableau serait celle-ci, à savoir : que chez nous l'ascension du soir est à peu près égale à l'abaissement qui l'a précédée, tandis que, sous les tropiques, ces quantités diffèrent du simple au double.

Mais c'est ici le lieu de faire une remarque importante: le tableau ci-dessus, comme aussi ceux que nous avons donnés plus haut, sont le résumé d'observations faites, en France, *aux mêmes heures de la journée,* mais à des époques de l'année tout à fait différentes. On comprend que sous les tropiques, où la durée des jours varie si peu, les hauteurs barométriques soient prises à des moments toujours également distants du midi, et, par là même, toujours également éloignés du lever et du coucher du soleil, du moins à très-peu près. Telles sont les observations faites par Humboldt, M. Boussingault, etc. Mais en France, comment pourrions-nous rapprocher et comparer l'effet de l'échauffement du terrain par les rayons solaires, l'été, à 9 heures du matin, alors qu'il y a déjà cinq heures que le soleil est levé? Comment, dis-je, pourrions-nous comparer cet échauffement à celui qui se produit sur le terrain à 9 heures du matin, l'hiver, alors que le soleil est à peine au-dessus de l'horizon, et que ses rayons ne parviennent à la surface de la terre qu'à travers d'épais nuages ou de lourds brouillards? Évidemment il n'y a aucun rapprochement possible entre des observations faites dans des conditions aussi différentes. Nous croyons que si le maximum du matin est sous la zone torride à 8 ou 9 heures, ainsi que l'a constaté Humboldt, chez nous ce maximum, l'été, dans nos plus longs jours, sera vers 6 heures. Plus au nord, il sera peut-être à 5 heures; enfin, près du pôle, il n'y aura plus de maximum ni matin ni soir. L'hiver, au contraire, le maximum à notre latitude serait, c'est à croire, vers 10 ou 11 heures du matin, et il serait nécessairement très-peu prononcé. Dans les latitudes élevées, là où le soleil se montre à peine, tout doit être confondu, et la variation diurne, si elle ne cesse pas absolument, échappe aux observateurs par la petitesse de son amplitude. Des observations suivies, faites dans le sens des indications que nous venons de donner, ne pourraient

que présenter beaucoup d'intérêt, surtout s'il était loisible de les faire avec un instrument enregistreur et avec un baromètre rempli d'un liquide beaucoup plus léger que le mercure.

Nous nous sommes demandé si on ne trouverait pas tout près de nous, et pour ainsi dire dans le train-train ordinaire de la vie domestique, quelques faits bien simples qui seraient comme la confirmation de notre théorie sur la période diurne, et il nous a paru que ce qui se passe dans nos cheminées avait beaucoup d'analogie avec les oscillations barométriques.

Supposons le foyer éteint depuis quelque temps, et l'air de la chambre, comme celui de la cheminée, à peu près immobile. On apporte du feu ; l'air inférieur s'échauffe, il tend à s'élever, mais il faut qu'il se fraye un chemin dans la colonne qui occupe le corps de cheminée, qu'il soulève, pour ainsi dire, toute cette colonne et la mette en mouvement. La lutte est plus ou moins longue ; parfois l'air chaud, ne pouvant monter assez vite, se répand dans la chambre ; la cheminée *fume*. Tant que dure la lutte, il y a refoulement de l'air, et, par conséquent, augmentation de pression dans le corps de la cheminée. C'est la première phase de la période diurne ; elle correspond à l'échauffement de la surface de la terre par le soleil qui vient de se lever. Bientôt arrive le moment où la pression de l'air dans le corps de la cheminée atteint sa plus grande intensité : c'est le maximum de 8 ou 9 heures du matin. Puis, tout l'air se mettant enfin en mouvement, et la force d'inertie étant vaincue, la tension diminue, et, par l'effet de la vitesse acquise, cette tension dans le tuyau de conduite doit même devenir inférieure à ce qu'elle était avant qu'on apportât du feu au foyer ; c'est la période de 9 ou 10 heures à midi et jusqu'à 3 heures du soir.

Supposons maintenant qu'après avoir fait bon feu et établi un grand tirage on cesse d'alimenter le foyer : le tirage

diminuera, l'air montera moins vite, la pression augmentera dans le corps de la cheminée, et s'il y avait un baromètre dans cette cheminée, le mercure monterait dans le tube. Enfin, lorsque le foyer sera tout à fait refroidi, la colonne d'air tout entière prendra un mouvement de haut en bas et pèsera sur l'âtre. C'est ce qui arrive souvent dans nos maisons, l'été, les jours de grande chaleur. L'air du dehors, plus chaud que celui de la chambre, se refroidit en pénétrant par en haut, descend tout le long du tuyau et renverse le devant de cheminée, si on n'a eu soin de le maintenir avec quelque chaise. L'odeur de vieille fumée qui se répand dans l'appartement indique assez qu'il s'est établi un courant d'air descendant qui a léché les parois enduites de suie. Ce mouvement de l'air descendant dans la cheminée, c'est, dans la période diurne du baromètre, la phase qui commence à 3 ou 4 heures de l'après-midi, et se prolonge jusqu'au delà de minuit.

N'est-ce pas une chose curieuse que de retrouver, dans ce qui se passe au foyer de la plus modeste habitation, une analogie aussi complète avec toutes les circonstances de ce phénomène, si compliqué en apparence qu'on appelle la *période diurne* du baromètre? Avons-nous tort de répéter une fois de plus: la présence ou l'absence du soleil, l'échauffement ou le refroidissement qui en résulte pour la terre, voilà la seule cause de tous les phénomènes météorologiques, depuis l'ascension et le transport d'une bulle de savon jusqu'aux plus effroyables tempêtes? Observons donc avec soin ces effets de la chaleur et du froid, non pas en étudiant les phases de la lune et les marées qu'elle peut produire à la limite de notre atmosphère, non pas en regardant les étoiles,..., mais en voyant ce qui se passe autour de nous et terre à terre.

Biot a dit, et M. Poey a récemment répété, qu'il fallait *prendre la météorologie par en haut;* nous ne sommes nullement de cet avis. Presque tous les phénomènes de mé-

téorologie, les pluies, la neige, la grêle,..., sont des accidents uniquement dus à des différences de température; ils se produisent à la surface de la terre, et ce sont eux qui occasionnent les mouvements désordonnés des couches inférieures de l'atmosphère; un peu au-dessus d'elles, il n'y a plus qu'un ciel bleu ou noir, absolument étranger, croyons-nous, à tous ces phénomènes qui tiennent tant de place dans notre existence.

Juillet 1864.

SUR LES CORPS ISOMÈRES;

PAR M. AUG. CAHOURS.

On donne le nom de *corps isomères* à des composés doués des propriétés souvent les plus dissemblables qui naissent de l'accouplement des mêmes éléments dans des proportions parfaitement identiques. Pour expliquer cette différence de propriétés dans les corps qui possèdent l'identité de composition la plus complète, on admet que les atomes y sont groupés d'une manière différente. Or, il existe différents genres d'isomérie qu'on désigne par des noms divers et dont il est facile de se rendre compte.

Ainsi, 2 molécules de carbone s'unissent-elles à 2 molécules d'hydrogène, il en résulte un composé qu'on n'a fait qu'entrevoir, et qu'on désigne sous le nom de méthylène.

4 molécules de carbone et 4 molécules d'hydrogène engendrent également par leur union un produit gazeux doué de propriétés analogues à celles du précédent, auquel on donne le nom d'éthylène.

6 molécules de carbone et 6 molécules d'hydrogène produisent à leur tour un gaz semblable, le propylène, et ainsi de suite, ces deux éléments donnant naissance à des pro

duits de plus en plus condensés, qui forment les échelons consécutifs d'une intéressante série.

Or, les rapports $\frac{2}{2}$, $\frac{4}{4}$, $\frac{6}{6}$, $\frac{8}{8}$, etc., égaux à l'unité qu'on observe dans ces divers composés, sont exactement les mêmes, et la proportion des éléments constituants est identique; mais l'état de condensation des éléments, dans ces divers composés, est bien loin d'être le même; il y est représenté par la série des nombres 1, 2, 3, 4, 5, etc., en partant du méthylène et s'élevant jusqu'au mélissène qui, de tous les produits de cette série qui nous sont connus, est celui qui présente l'état de condensation le plus élevé. On donne à ces composés le nom de *corps polymères*, et les différences que l'on observe dans leurs propriétés physiques s'expliquent de la manière la plus naturelle, par la différence de leur état de condensation. Quant aux fonctions chimiques des termes de cette série, elles offrent le parallélisme le plus parfait, résultat qu'il était facile de prévoir, et qui vient apporter dans leur étude une simplicité des plus grandes, l'histoire de l'un se déduisant de celle du terme qui le précède ou qui le suit.

Il arrive dans d'autres circonstances, comme pour l'éther formique et l'acétate de méthyle, que des corps renfermant les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, présentant en outre le même état de condensation, et nous offrant de plus une identité presque complète relativement au point d'ébullition, ainsi qu'à la densité sous forme liquide, jouissent de propriétés chimiques différentes, et se distinguent nettement l'un de l'autre par l'intervention de certains réactifs. Mais leur mode de génération même indique la différence de leur groupement, le premier naissant de l'action réciproque de l'acide formique et de l'alcool ordinaire, tandis que le second est engendré par le contact de l'acide acétique et de l'esprit de bois. Le premier renferme à la fois les noyaux éthylique et for-

mique, tandis qu'il y a dans le second accouplement des noyaux acétique et méthylique; on comprend dès lors comment, sous l'influence des alcalis hydratés, le premier se résout en formiate avec dégagement de vapeurs alcooliques, tandis que le second se dédouble en présence des mêmes agents en acétate avec émission de vapeurs d'esprit de bois. On donne à ce genre particulier d'isomérie le nom de *métamérie*.

L'étude des deux acides toluiques, faite avec tant d'habileté par M. Cannizzaro, nous révèle des différences considérables entre ces produits, suivant qu'ils ont pris naissance par l'oxydation du cymène, ou par l'action des alcalis hydratés sur le cyanure de benzéthyle, alors que leur forme cristalline, leurs solubilités, leurs points de fusion et d'ébullition presque entièrement identiques avaient fait croire tout d'abord à leur parfaite identité. Ces différences tiennent fort probablement à ce que dans ces composés le carbone se trouve sous des formes différentes, ainsi que l'indique leur mode même de génération. Ces corps, qui présentent tout à la fois la même composition centésimale, dont l'équivalent chimique est le même, qui sont représentés par une même formule, qui présentent un système de réactions tout à fait semblable, mais qui restent distincts par un certain nombre de propriétés physiques et chimiques qu'ils conservent en traversant quelques-unes de leurs combinaisons, sont les *corps isomères* proprement dits.

Enfin, il est des cas beaucoup plus obscurs où toutes les données manquent pour saisir ces différences dans l'arrangement moléculaire. Dans ces cas il faut multiplier les réactions afin de pouvoir tirer de l'ensemble des faits observés quelque élément qui puisse éclairer sur leur constitution.

Parmi les exemples d'isomérie que nous présente l'étude des matières organiques, l'un des plus curieux et des plus faciles à saisir est sans contredit celui qui nous est offert par

le groupe important des alcools

$$C^{2m}H^{2m+2}O^2$$

et par les éthers chlorhydriques qui leur correspondent. Ces derniers peuvent, comme on sait, être engendrés par deux méthodes bien distinctes et remarquables par leur généralité, la première consistant à faire agir le chlore sur des carbures d'hydrogène de la forme

$$C^{2m}H^{2m+2},$$

tandis que dans la seconde on unit directement l'hydracide au carbure

$$C^{2m}H^{2m}.$$

On obtient ainsi dans les deux cas des composés représentés par la formule brute

$$C^{2m}H^{2m+1}Cl.$$

Ces produits, de même que les alcools qu'on peut en faire dériver, sont bien loin d'être identiques, ainsi qu'on aurait pu s'y attendre, et comme cela paraît exister pour les termes tout à fait inférieurs de la série, tels que l'éthylène et le propylène. Entre les alcools et les éthers de ces deux séries parallèles qui possèdent l'identité de composition la plus parfaite, il n'existe en effet qu'une isomérie pure et simple, ainsi que l'établit l'étude comparative de leurs propriétés. Les éthers chlorhydriques engendrés par la deuxième méthode tendent, par exemple, ainsi que les alcools correspondants, à se scinder sous une foule d'influences même très-faibles, soit en hydracide, soit en vapeur aqueuse, avec mise en liberté du carbure d'hydrogène générateur, tandis que ceux qui prennent naissance au moyen de la première présentent une résistance beaucoup [illegible]de et fournissent des réactions entièrement différ[illegible]est ainsi, pour n'en citer qu'un exemple bien

simple, que le brome agit vivement, même à froid, sur les premiers, en engendrant les composés

$$C^{2m}H^{2m}Br^{2},$$

avec séparation d'acide chlorhydrique ou de vapeur aqueuse, tandis que rien de semblable ne se produit avec les seconds, les composés ainsi formés étant identiques à ceux que fournirait l'action du brome sur les hydrocarbures à l'état de liberté.

Or les différences fondamentales qu'on observe entre ces produits, qui possèdent, outre la même composition centésimale, un groupement mécanique identique, me paraît devoir s'expliquer avec facilité.

La limite de saturation des combinaisons du carbone étant représentée par la formule générale

$$C^{2}X^{4} = 4 \text{ vol.},$$

si nous supposons que X représente de l'hydrogène, nous aurons le gaz des marais

$$C^{2}H^{4},$$

qui, par l'addition successive de $(C^{2}H^{2})$, $2(C^{2}H^{2})$, $3(C^{2}H^{2})$, etc., fournit une des séries homologues les plus remarquables.

Or, si nous faisons agir le chlore sur les différents termes de cette série, l'affinité de ce corps pour l'hydrogène déterminera la formation d'une première molécule d'acide chlorhydrique accompagnée de la production d'un composé complémentaire résultant de la substitution d'une molécule de chlore à la molécule d'hydrogène éliminée sous forme d'acide chlorhydrique, ce qui n'a nullement modifié la constitution mécanique du carbure primitif. La molécule de chlore entrant dans le nouveau composé fait donc partie intégrante de ce dernier au même titre que le carbone et l'hydrogène qu'il renferme, et l'on ne peut

en séparer de l'acide chlorhydrique et le carbure

$$C^{2m}H^{2m}$$

que par l'intervention d'une force perturbatrice très-énergique, telle qu'une température rouge, la présence d'un acide ou d'un alcali puissant, convenablement chauffés. Il n'en est pas de même des isomères qui résultent de l'accouplement de ce carbure avec l'hydracide, ces derniers se scindant sous les plus légères influences en leurs éléments, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Il en est de même des alcools engendrés par l'union directe de ce même carbure avec la vapeur aqueuse.

Nous connaissons donc deux séries d'éthers chlorhydriques parallèles, dont la génération peut être représentée par les deux équations générales

$$\underbrace{C^{2m}H^{2m}}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{HCl}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{C^{2m}H^{2m+1}Cl}_{4\text{ vol.}},$$

$$\underbrace{C^{2m}H^{2m+2}}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{2\,Cl}_{4\text{ vol.}} = \underbrace{C^{2m}H^{2m+1}Cl}_{4\text{ vol.}} + \underbrace{HCl}_{4\text{ vol.}}.$$

Maintenant, on peut se demander comment dans le premier cas la molécule résultant de la combinaison directe de 4 volumes du carbure et de 4 volumes de l'hydracide ne représente que 4 volumes et non pas 8 comme on pouvait s'y attendre en comparant ce résultat à la formation du sel ammoniac et des divers composés résultant de l'union du gaz alcalin avec les différents hydracides : c'est que dans la production de ce dernier les éléments constitutifs n'ont fait très-probablement que se juxtaposer, chacun d'eux conservant ses propriétés fondamentales et son individualité ; tandis que dans la formation du chlorhydrate d'hydrocarbure, les molécules des éléments constituants paraissent s'être fondues, pénétrées en quelque sorte, en perdant leurs propriétés respectives, ce qui ressort de l'état latent des pro-

priétés du chlore qu'on ne saurait mettre en évidence que par la destruction du composé. Il semble s'être formé un tout dans lequel l'acide chlorhydrique et le carbure sont en quelque sorte à l'état de disponibilité, qui ne peut se manifester toutefois que par la rupture de l'équilibre qui a déterminé l'union des corps mis en présence, résultat bien différent de celui que nous offre le sel ammoniac. Il suffit en effet de broyer ce dernier avec de la chaux vive à froid, ou d'agiter sa dissolution avec une solution concentrée de potasse à la température ordinaire, pour voir immédiatement apparaître l'ammoniaque. Les différences que présentent au point de vue mécanique le sel ammoniac et les chlorhydrates de carbures trouvent ainsi leur explication par l'intervention de forces purement chimiques. Quant à l'isomérie des composés

$$C^{2m}H^{2m}, HCl, \quad \text{et} \quad C^{2m}H^{2m+1}Cl,$$

elle me paraît découler tout naturellement de leur mode de formation. En effet, dans l'action directe du chlore sur les hydrocarbures de la série du gaz des marais, la moitié du gaz simple est éliminée sous forme d'acide chlorhydrique, tandis que l'autre moitié vient s'implanter dans le carbure pour combler le vide laissé par la molécule d'hydrogène éliminé. Le chlore introduit dans la molécule ne s'y trouve donc pas sous forme d'acide chlorhydrique, et nous avons dit plus haut que ce dernier ne pouvait naître que sous l'influence de causes perturbatrices énergiques qui tendent à accroître l'affinité du chlore, qui s'est implanté dans la molécule, pour l'hydrogène, à côté duquel il se trouve placé. Dans le second mode de formation l'acide chlorhydrique vient se souder, se river en quelque sorte au carbure pour amener le carbone à la limite de saturation, mais en perdant par cette soudure ses propriétés fondamentales.

L'état d'équilibre du chlore dans ces deux variétés d'éthers chlorhydriques doit donc être nécessairement diffé-

rent, ce qui démontre suffisamment qu'ils ne peuvent être qu'isomères et non identiques.

L'affinité de l'acide chlorhydrique pour le carbure

$$C^{2m}H^{2m}$$

diminuant à mesure que la valeur de m augmente, les différences que l'on observe entre les divers isomères deviennent de plus en plus tranchées, à mesure qu'on s'élève dans la série; par contre, à mesure que m diminue, les différences vont en s'effaçant de plus en plus, à tel point que, suivant M. Berthelot, lorsque $m = 2$, ce qui nous ramène au gaz oléfiant, il y aurait identité complète entre les éthers chlorhydriques engendrés par ces deux méthodes, de même qu'à l'égard des alcools qu'on en peut faire dériver.

Ainsi, dans les éthers chlorhydriques et les alcools qui s'y rattachent, bien qu'on observe une même proportion des mêmes éléments et bien que le groupement mécanique soit exactement le même, il faut néeessairement admettre qu'il y a dans l'arrangement de leurs atomes des différences qui s'expliquent du reste d'une manière facile, et par leur mode de production et par la manière d'être des réactifs. On se rend ainsi parfaitement compte de leur isomérie, celle-ci ne se transformant en une véritable identité que dans le cas où l'on considère les premiers échelons des deux séries parallèles. Ces isoméries fort remarquables ont été, de la part de M. Wurtz, l'objet d'une étude des plus intéressantes et des plus approfondies. Le beau travail qu'il a publié sur cette matière met en pleine lumière la différence de constitution de ces deux groupes de composés parallèles.

Il en est de même des cas d'isomérie qu'on observe entre les composés résultant de l'union des carbures

$$C^{2m}H^{2m-2}$$

avec 2 équivalents d'acide chlorhydrique pour donner naissance à des combinaisons saturées, et ceux qui pren-

nent naissance par la substitution de 1 équivalent de chlore à la place de 1 équivalent d'hydrogène dans les éthers chlorhydriques dérivés de l'alcool vinique et de ses différents congénères. En effet, on a d'une part

$$C^{2m}H^{2m-2}2\,HCl = C^{2m}H^{2m}Cl^{2},$$

et de l'autre

$$C^{2m}H^{2m+1}Cl + 2\,Cl = HCl + C^{2m}H^{2m}Cl^{2}.$$

Les carbures de la forme

$$C^{2m}H^{2m-3}$$

fourniraient également par la fixation de 3 équivalents d'acide chlorhydrique des composés de la forme

$$C^{2m}H^{2m-3}3\,HCl,$$

qui seraient isomères des composés résultant de la substitution de 2 molécules de chlore à 2 molécules d'hydrogène dans les divers congénères de l'acide chlorhydrique. Tous ces produits peuvent être considérés comme des composés du carbone à saturation représentés par la formule générale

$$C^{2}X^{4}(C^{2}H^{2})^{x}.$$

Or on sait que toutes les fois que deux corps simples sont mis en présence, il se forme une combinaison limite qu'on ne saurait dépasser, le second corps simple pouvant être remplacé soit par d'autres êtres simples de nature analogue à la sienne, ou par des groupements composés qui jouent un rôle chimique semblable.

Fait-on agir maintenant sur des corps isomères ou métamères dont la constitution est nettement établie, tels que l'acétate de méthylène et l'éther formique, des substances simples ou complexes susceptibles de se substituer à l'hydrogène, l'isomérie va s'affaiblissant graduellement à mesure que la substitution fait des progrès, et finit dans certains cas par se traduire en une véritable identité.

En effet, en substituant successivement du chlore aux 6 molécules d'hydrogène que renferment les combinaisons éthérées dont nous venons de rappeler les noms, on obtient finalement deux substances douées de l'identité la plus parfaite. Il en est de même des produits ultimes de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et l'éther chlorhydrique monochloré. Ce ne sont pas là des faits isolés, et nous pourrions en citer un grand nombre d'autres entièrement analogues.

Ainsi, deux composés qui renferment les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, mais ayant une origine différente et pouvant en outre se résoudre sous l'influence de forces chimiques en des substances distinctes qui accusent nettement cette différence, tendent, par l'introduction successive de substances simples ou de groupements complexes à la place de l'un des éléments constitutifs de ces composés, à se transformer en un produit final dans lequel il serait impossible de constater la moindre différence, quel que soit celui des deux isomères qui ait servi de point de départ.

Il serait assez difficile de donner une explication de ce fait, si l'on admet, par exemple, dans l'éther formique et l'acétate de méthylène, l'existence de l'éther vinique et de l'acide formique d'une part, de l'éther méthylique et de l'acide acétique de l'autre. En effet, chacun de ces corps étant soumis à l'action du chlore jusqu'à refus et fournissant des produits qui se scindent sous l'influence d'un même réactif en des substances très-distinctes, on ne comprendrait guère pourquoi le dernier produit de la substitution du chlore engendrerait une combinaison identique. Si ces composés au contraire représentent une molécule unique résultant de la pénétration des substances mises en présence avec élimination des éléments de l'eau, les résidus des produits primitifs se trouvant pour ainsi dire en état de disponibilité et pouvant les reproduire par la fixation des élé-

ments de la vapeur aqueuse, on conçoit que la substitution successive à l'hydrogène d'une substance aussi différente que le chlore et douée de propriétés si complétement antagonistes, arrive par son accumulation à donner deux produits doués de la plus parfaite identité.

Chose assez digne de remarque, néanmoins, en raison des analogies du chlore et du brome, et dont je viens de m'assurer tout récemment par l'expérience; tandis que l'action de ce dernier corps sur l'acétate de méthyle, lorsqu'on le fait intervenir en excès, donne naissance à du bromoxaforme, rien de semblable ne se produit avec l'éther formique.

Parmi les corps isomères, il en est deux que j'ai plus particulièrement étudiés : le *chlorobenzol*, qui résulte de l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de l'essence d'amandes amères, et dont la composition ne diffère de celle de cette dernière qu'en ce que ses 2 équivalents d'oxygène y sont remplacés par 2 équivalents de chlore, et le *toluène bichloré*, second terme de la substitution du chlore à l'hydrogène dans le toluène.

La composition centésimale de ces produits est la même, leur groupement mécanique est identique, et tous deux sont représentés par la formule

$$C^{14}H^{6}Cl^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Lorsqu'on met ces deux corps en présence de certains réactifs, des phénomènes semblables se produisent, et l'on obtient des produits entièrement identiques. Tel est le résultat qu'on observe dans le contact de ces composés avec l'oxyde rouge de mercure : dans les deux cas, on voit se former du chlorure mercuriel accompagné de la production d'essence d'amandes amères.

La génération de cette substance dans les circonstances précédentes, et la formation de quelques composés identiques observés par M. Beilstein dans l'étude comparative

du chlorobenzol et du toluène bichloré, m'avaient conduit tout d'abord à conclure à l'identité de ces produits.

J'avais en outre remarqué que la transformation du chlorobenzol en essence d'amandes amères ne s'opérait pas seulement par l'action des oxydes des métaux très-électro-négatifs (argent, mercure, etc.) sur cette substance, mais qu'on pouvait encore lui donner naissance en faisant intervenir les oxydes des métaux très-électropositifs, tels que le potassium et le sodium.

En effet, lorsqu'on chauffe en vases clos du chlorobenzol avec une solution alcoolique de potasse, il se forme une grande quantité d'essence d'amandes amères, bouillant régulièrement entre 180 et 182 degrés, et se changeant par simple exposition à l'air en une belle cristallisation d'acide benzoïque, résultat que M. Wicke obtint de son côté. En lisant la Note de M. Naquet sur le toluène bichloré, je me demandai si je n'avais pas commis quelque erreur, et avant de publier les résultats qui vont suivre, je m'empressai de faire de nouvelles expériences, qui m'amenèrent à la même conclusion que les anciennes.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés dans des tubes scellés à la lampe un mélange de chlorobenzol et d'une solution alcoolique de potasse, en évitant d'employer cette dernière en excès, il se produit une réaction rapide, et l'on voit bientôt se déposer du chlorure de potassium, dont la proportion n'augmente plus après quelques heures d'expérience. On brise alors les tubes, puis on sépare la liqueur alcoolique des cristaux qu'on lave ensuite à l'alcool. Les liqueurs alcooliques réunies étant distillées au bain-marie et le résidu repris par l'eau, il se sépare une huile pesante douée d'une odeur d'amandes amères excessivement forte. Cette huile étant lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et soumise à la rectification, distille presque en entier entre 180 et 184 degrés, puis la température s'élève

rapidement à la fin et les dernières portions distillent entre 210 et 220 degrés. Ce produit, qui forme tout au plus le dixième du poids de l'huile brute, renferme du chlore; c'est, selon toute probabilité, la substance décrite par M. Naquet.

La première portion distillée m'a fourni par une nouvelle rectification un liquide bouillant régulièrement entre 180 et 182 degrés, se convertissant directement à l'air en acide benzoïque, et se changeant rapidement en benzoate lorsqu'on fait agir sur lui l'hydrate de potasse à 200 degrés. L'ammoniaque le convertit en hydrobenzamide, il forme des produits cristallisés avec les bisulfites alcalins, et donne de la benzoïne par l'action du cyanure de potassium et de la potasse alcoolique. Ce produit possède donc, comme on voit, les propriétés de l'essence d'amandes amères. Cette action de la potasse sur le chlorobenzol, toutes les fois que j'ai répété l'expérience, m'a toujours fourni des résultats identiques. Le produit presque exclusif qui naît du contact de ces corps est l'hydrure de benzoïle, résultat entièrement différent de celui que M. Naquet signale dans l'action réciproque de la potasse alcoolique et du toluène bichloré.

Enfin, dans le but d'établir plus complétement l'identité de ce produit avec l'hydrure de benzoïle, je l'ai soumis à l'analyse et déterminé la densité de sa vapeur.

La combustion de cette substance au moyen de l'oxyde noir de cuivre m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},405$ d'un premier échantillon parfaitement pur m'ont donné 0,211 d'eau et 1,173 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},427$ d'un second échantillon m'ont donné 0,223 d'eau et 1,242 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},340$ du même produit m'ont donné 0,179 d'eau et 0,985 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	78,98	79,31	79,03	C^{14}..	84	79,25
Hydrogène.	5,79	5,79	5,84	H^{6}..	6	5,71
Oxygène...	15,23	14,90	15,13	O^{2}..	16	15,04
	100,00	100,00	100,00		104	100,00

La détermination de la densité de sa vapeur est venue confirmer les résultats de l'expérience :

Température de l'air...............	14°
Température de la vapeur...........	224°
Excès de poids du ballon...........	$0^{gr},373$
Capacité du ballon.................	249^{cc}
Baromètre..........................	$0^{m},755$
Air restant........................	$0^{cc},5$
D'où l'on déduit pour le poids du litre.	4,923
Et par suite pour la densité cherchée...	3,806
Le calcul donne....................	3,728

Ainsi la solution de potasse alcoolique, en tant qu'on évite de l'employer en excès, change le chlorobenzol en essence d'amandes amères avec formation de chlorure de potassium, tandis que, d'après les expériences de M. Naquet, le toluène bichloré fournirait dans les mêmes circonstances un produit chloré différent sans qu'on voie apparaître la moindre trace d'essence d'amandes amères. Cette réaction fort nette ne permet donc plus d'admettre que les deux produits précédents soient identiques, il n'y a là qu'une simple isomérie.

Si l'on remplace la solution alcoolique de potasse par une dissolution aqueuse de cette base et qu'on opère en vases clos, on obtient des résultats analogues : le chlorobenzol se change, comme précédemment, en essence d'amandes amères, tandis que le toluène bichloré ne donne pas trace de cette substance.

Ayant abandonné du chlorobenzol sous l'eau dans un flacon où l'air avait accès, je vis se former au sein du li-

quide huileux une belle matière cristallisée, soluble dans l'eau bouillante, et s'en déposant, par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles satinées auxquelles l'analyse assigne la composition de l'acide benzoïque. La transformation éprouvée par le chlorobenzol dans ces circonstances me conduisit à penser qu'il y avait eu tout d'abord décomposition de l'eau et formation d'essence d'amandes amères, qui, par absorption directe de l'oxygène, s'était convertie finalement en acide benzoïque. Dans le but de vérifier cette hypothèse, j'introduisis du chlorobenzol et de l'eau dans des tubes scellés à la lampe, que je chauffai pendant vingt-quatre à trente-six heures entre 125 et 135 degrés. Je vis alors se produire une huile plus légère que la solution aqueuse, très-fluide et douée d'une odeur d'amandes amères des plus prononcée. La matière huileuse, séparée de la liqueur fortement acide (solution fumante d'acide chlorhydrique), étant lavée successivement avec une lessive alcaline, puis à l'eau pure, et séchée sur du chlorure de calcium anhydre, bout régulièrement entre 180 et 182 degrés. Sa densité, 1,038 à 15 degrés, son point d'ebullition, l'action de l'oxygène, celle de l'ammoniaque et des bisulfites alcalins démontrent que cette substance n'est autre que l'hydrure de benzoïle parfaitement pur. L'analyse confirme en outre cette identité.

I. 0^{gr},388 de cette substance m'ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,199 d'eau et 0,129 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},367 d'un second échantillon m'ont donné 0,187 d'eau et 1,066 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent en effet aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	79,35	79,21	C^{14}...	84	79,25
Hydrogène...	5,69	5,65	H^{6}...	6	5,71
Oxygène....	14,96	15,14	O^{2}...	16	15,04
	100,00	100,00		106	100,00

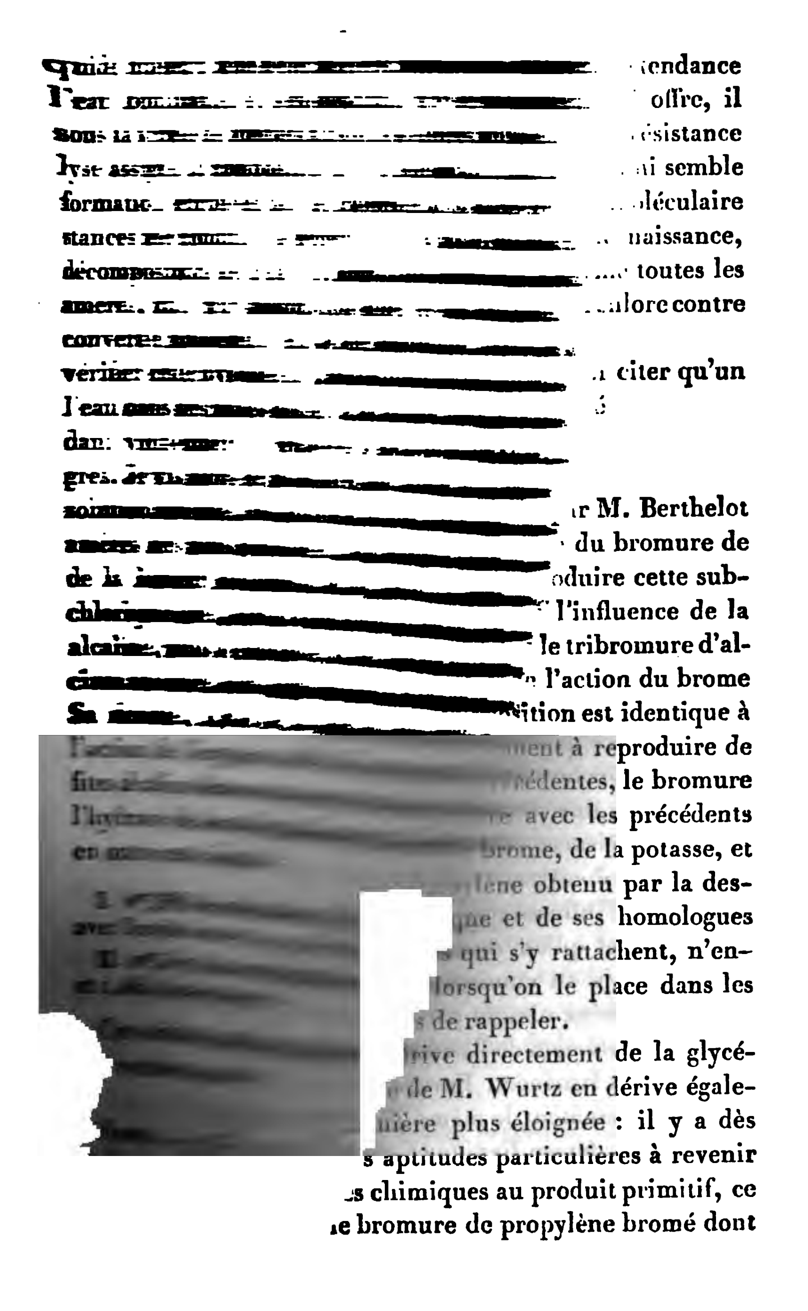
Enfin, ayant enfermé dans des tubes scellés du chlorobenzol avec une dissolution de gaz ammoniac dans de l'alcool à 0,80, j'ai vu se séparer une abondante cristallisation de sel ammoniac, tandis que l'alcool retenait en dissolution un liquide huileux doué des propriétés de l'hydrure de benzoïle.

Si, dans cette dernière expérience, on fait intervenir un excès notable de la dissolution ammoniacale, on n'obtient plus d'essence d'amandes amères, mais bien de l'hydrobenzamide, substance qui, comme on sait, prend naissance dans l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'hydrure de benzoïle.

On voit donc que toutes les fois qu'on met le chlorobenzol en présence de composés formés d'oxygène et d'un radical doué d'une certaine affinité pour le chlore, il y a toujours formation d'essence d'amandes amères, tandis que cette substance ne se forme à l'aide du toluène bichloré que dans des cas tout particuliers.

Or, ces résultats s'observant lorsqu'on opère comparativement avec des poids égaux des mêmes réactifs et de ces deux isomères, en se plaçant dans des conditions parfaitement identiques, n'est-on pas en droit d'admettre que le chlorobenzol a gardé quelque chose de sa constitution primitive, qui lui permet par suite de repasser facilement à l'état d'hydrure de benzoïle toutes les fois qu'on lui fournit de l'oxygène naissant?

Le chlorobenzol et le toluène bichloré doivent donc être considérés aujourd'hui comme deux corps simplement isomères. Si l'extrême ressemblance qu'ils présentent dans leurs propriétés physiques et la faculté dont ils jouissent d'engendrer, sous l'influence de certains réactifs, des produits entièrement identiques, tendent à les faire confondre, les différences radicales de certaines réactions qu'ils manifestent dans des circonstances exactement semblables suffisent pour repousser toute idée d'identité. Si le toluène bichloré pré-



[redacted] endance
[redacted] offre, il
[redacted] ésistance
[redacted] ui semble
[redacted] léculaire
[redacted] naissance,
[redacted] toutes les
[redacted] alore contre
[redacted] citer qu'un
[redacted] r M. Berthelot
[redacted] du bromure de
[redacted] oduire cette sub-
[redacted] l'influence de la
[redacted] le tribromure d'al-
[redacted] l'action du brome
[redacted] ition est identique à
ent à reproduire de
édentes, le bromure
avec les précédents
brome, de la potasse, et
lène obtenu par la des-
que et de ses homologues
qui s'y rattachent, n'en-
lorsqu'on le place dans les
de rappeler.
rive directement de la glycé-
de M. Wurtz en dérive égale-
nière plus éloignée : il y a dès
s aptitudes particulières à revenir
s chimiques au produit primitif, ce
le bromure de propylène bromé dont

la génération ne se rapporte ni de près ni de loin à la glycérine.

Lorsque deux corps possédant la même composition centésimale, le même équivalent et le même groupement mécanique, et présentant en outre des caractères physiques sensiblement identiques, ont deux modes de génération bien distincts, ils semblent conserver dans toutes les transformations qu'on opère sur eux par le contact des réactifs, en tant qu'il n'y a pas dislocation de la molécule, quelque chose qui rappelle leur origine première, et qu'on retrouve dans leurs différents dérivés. C'est ainsi que les composés qui ont pris naissance sous l'influence des forces dont dispose la nature offrent des différences très-tranchées avec leurs isomères, qui sont engendrés sous l'influence de températures plus ou moins élevées ou de réactifs énergiques. Il y a chez les premiers comme un cachet indélébile qui se retrouve dans toutes les modifications qu'on leur imprime plus tard et qui fait qu'on peut revenir des divers dérivés à la substance mère sous une foule d'influences, alors que les isomères de ces différents dérivés ne peuvent engendrer cette dernière que dans des conditions toutes spéciales, ce qui ferait conclure à tort à l'identité de ces isomères si l'on s'en tenait à une réaction isolée.

Les expériences récentes de MM. Riche et Bérard démontrent très-nettement que le cymène qui prend naissance sous l'influence de la force vitale dans le *Cuminum cyminum*, et qu'on rencontre dans les graines de cette plante associé au cuminol, n'est qu'isomère et non identique au cymène obtenu par l'action des agents déshydratants et notamment de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre des laurinées. Encore bien que ces deux hydrocarbures présentent le même point d'ébullition, la même densité sous forme liquide et gazeuse, ce qui nous avait conduits, Gerhardt et moi, à les considérer comme une [illegible]nce unique, on ne saurait aujourd'hui les confondre

en raison de la différence que présente à leur égard l'action du brome. La stabilité du cymène dérivé du camphre est bien supérieure à celle du cymène naturel, comme si la vie avait imprimé à ce dernier un cachet que des actions énergiques seules peuvent détruire. Le cymène dérivé du camphre est très-probablement identique à l'hydrocarbure de même formule qu'on obtient en faisant passer un courant d'acide carbonique et de vapeur d'essence de térébenthine à travers un tube chauffé au rouge sombre, hydrocarbure dont la génération s'explique au moyen de l'équation

$$C^{20}H^{16} + 2CO^2 = 2CO + 2HO + C^{20}H^{14}.$$

Ce dernier, engendré par des forces brutales comme le cymène du camphre, doit présenter très-probablement avec lui la plus complète identité.

Cette conservatiou du type primitif, qui se révèle si fréquemment dans les composés de la nature organique, se rencontre également d'une manière bien curieuse et bien remarquable dans les composés du règne minéral, ainsi que nous l'ont appris les belles recherches de M. Edmond Becquerel sur la phosphorescence. Il résulte en effet du travail de ce savant que le carbonate de chaux cristallisé, suivant qu'on le considère sous la variété de spath d'Islande ou d'arragonite, n'est pas influencé de la même manière par la lumière, et qu'il en est de même encore après qu'on l'a calciné, dissous dans l'acide nitrique, et finalement reprécipité par le carbonate de soude. Il y a là, relativement à l'origine, une permanence bien remarquable, qui se montre plus particulièrement dans les composés du règne organique.

Les différents carbures d'hydrogène de la forme

$$C^{2m}H^{2m}$$

qu'on peut engendrer par divers procédés, soit qu'on les isole par exemple de l'alcool qui leur correspond

$$C^{2m}H^{2m+2}O^2,$$

soit qu'on les fasse dériver de l'action de l'éther bromhydrique

$$C^{2m-a}H^{2m-a+1}Br$$

sur le composé

$$C^{a}H^{a-1}Zn,$$

ou qu'on leur donne naissance à l'aide du contact de

$$C^{2m-a}H^{2m-a-1}Br$$

sur le composé

$$C^{a}H^{a+1}Zn,$$

ne nous présentent-ils pas une identité complète, les résidus de ces doubles décompositions se fondant en une combinaison unique, comme je l'ai prouvé pour l'amyle et M. Schorlemmer pour un grand nombre de radicaux alcooliques? L'amylène obtenu par M. Wurtz au moyen de l'iodure d'allyle et du zinc-éthyle n'est-il pas identique à l'amylène dérivé de l'huile de pommes de terre, ou n'existe-t-il entre ces corps que de simples isomėries? N'en serait-il pas de même de l'alcool *pseudobutylique* de M. Boutlerow relativement à l'alcool butylique? L'acide formique n'est-il pas le même, qu'on l'ait engendré par l'action réciproque de l'oxyde de carbone et de l'hydrate de potasse, ou par l'action de l'acide carbonique et de l'eau sur le potassium? S'il est des cas où, dans l'accouplement des résidus nés d'une double décomposition, chacun conserve son individualité, comme cela arrive dans la formation des éthers composés, il en est d'autres où l'on ne saurait mettre en doute la fusion de ces divers résidus pour engendrer un composé unique.

Si les propriétés des corps composés tiennent surtout à l'arrangement des molécules constituantes, ce qui permet d'expliquer les différences si considérables que présentent quelquefois les corps isomères, on comprend très-bien qu'il existe chez tels dérivés d'un composé, dans lequel on a déterminé des substitutions, des prédispositions à revenir à la rme primitive qu'on ne peut rencontrer chez les produits

analogues dérivés de l'isomère dont la constitution est différente. Par suite, pour arriver par le contact d'un réactif sur les dérivés de deux isomères à engendrer un produit identique, il faut imprimer aux molécules un ébranlement assez considérable pour modifier nécessairement l'arrangement primitif. Tel est le résultat auquel nous amène si nettement l'étude comparative du chlorobenzol et du toluène bichloré.

Nous avons vu précédemment que lorsqu'on fait agir sur le chlorobenzol un excès de dissolution alcaline, ou qu'on abandonne ce corps au contact de l'air avec le concours de la vapeur aqueuse, il se produit un acide cristallisable qui présente toutes les propriétés de l'acide benzoïque.

La combustion de cette substance au moyen de l'oxyde de cuivre vient compléter cette démonstration.

En effet :

I. $0^{gr},400$ de matière obtenue par l'action d'un excès de potasse sur le chlorobenzol m'ont donné 0,182 d'eau et 1,007 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},476$ de matière obtenue par le concours de l'air et de l'eau sur le chlorobenzol m'ont donné 0,222 d'eau et 1,203 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	68,65	68,66	C^{14}...	84	68,85
Hydrogène...	5,05	5,17	H^{6}...	6	4,92
Oxygène.....	26,30	26,17	O^{4}...	32	26,23
	100,00	100,00		122	100,00

Or, telle est bien la composition de l'acide benzoïque cristallisé.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur le chlorobenzol à la lumière diffuse en s'aidant d'une légère élévation de tempé-

rature, de l'acide chlorhydrique se dégage en abondance, et si l'on arrête la réaction au bout de quelques heures, on obtient une assez forte proportion d'un liquide qui distille entre 232 et 240 degrés. Soumis à de nouvelles rectifications, ce liquide fournit un produit bouillant entre 235 et 238 degrés, qui s'altère lentement au contact de l'air humide en engendrant une substance qui se sépare tantôt en écailles satinées, tantôt en aiguilles, et qui se change beaucoup plus rapidement en cette matière, soit lorsqu'on le chauffe dans des tubes scellés à la lampe avec de l'eau, soit lorsqu'on le fait bouillir avec des dissolutions aqueuses ou alcooliques de potasse caustique.

Cette substance cristallisée n'est encore autre que de l'acide benzoïque, ainsi que je m'en suis assuré par l'analyse.

L'analyse du produit liquide résultant de l'action du chlore sur le chlorobenzol m'a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},554$ de matière m'ont donné 0,131 d'eau et 0,876 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},324$ du même produit m'ont donné 0,711 de chlorure d'argent, soit 0,176 de chlore.

III. $0^{gr},505$ d'un second échantillon m'ont donné 0,123 d'eau et 0,792 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.......	43,12	»	42,73
Hydrogène.....	2,62	»	2,70
Chlore........	»	54,32	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{4}Cl^{2}.$$

En effet, on a

C^{14}	84,0	42,96
H^{5}	5,0	2,55
Cl^{3}	106,5	54,49
	195,5	100,00

La substance dont nous venons de parler n'est donc autre que le chlorobenzol monochloré. Or le toluène bichloré soumis à l'action du chlore donne, suivant M. Naquet, un premier produit de substitution dont la composition est identique à celle de la substance précédente, et dont les propriétés physiques sont très-sensiblement les mêmes.

Soumis à l'action de la potasse, ce composé se change en acide benzoïque comme le chlorobenzol monochloré. Cette expérience nous apprend donc que les deux dérivés isomères sont plus rapprochés l'un de l'autre que les produits qui leur ont donné naissance; mais l'action de la vapeur aqueuse sous l'influence de la chaleur établit entre ces deux corps une distinction parfaitement tranchée, le toluène trichloré ne donnant pas trace d'acide benzoïque dans ces circonstances.

L'action prolongée du chlore sur le chlorobenzol, sous l'influence de la lumière solaire, fournit une magnifique substance cristallisée qui présente, ainsi que je m'en suis assuré par un examen comparatif, la même composition, les mêmes propriétés physiques et les mêmes caractères chimiques que la substance obtenue par M. H. Sainte-Claire Deville en épuisant dans les mêmes circonstances l'action du chlore sur le toluène.

L'analyse de la matière cristallisée m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},501$ de matière m'ont donné 0,036 d'eau et 0,513 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},325$ du même produit m'ont donné 0,937 de chlorure d'argent, soit 0,232 de chlore.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone..........	27,92	»	C^{14}...	84	28,09
Hydrogène........	0,79	»	H^{2}...	2	0,66
Chlore............	»	71,37	Cl^{6}...	213	71,25
				299	100,00

On voit donc qu'à mesure que la substitution du chlore sur le chlorobenzol et le toluène bichloré fait des progrès, les propriétés des dérivés qui en résultent vont en se rapprochant de plus en plus, jusqu'à finir par se confondre, résultats entièrement comparables à ceux que nous présentent la liqueur des Hollandais et l'éther chlorhydrique monochloré.

Le brome agit sur le chlorobenzol à chaud : la réaction s'accomplit facilement lorsqu'on enferme les liquides dans des tubes scellés à la lampe, dont on porte la température à 120 ou 130 degrés. En faisant agir de la sorte 2 équivalents de brome sur 1 équivalent de chlorobenzol, on voit la couleur s'affaiblir graduellement. En brisant la pointe des tubes, de l'acide bromhydrique s'échappe en abondance, et si l'on soumet à la distillation le liquide faiblement rougeâtre qu'ils renferment, on recueille une assez forte proportion d'un liquide bouillant entre 252 et 260 degrés. Ce liquide soumis à de nouvelles rectifications fournit un produit qui bout entre 255 et 258 degrés. Ce dernier s'altère lentement au contact de l'air humide en se changeant en une substance cristallisée. Verse-t-on de l'eau goutte à goutte sur ce liquide, il s'échauffe et se prend en une masse cristalline; l'action est plus rapide si l'on porte le mélange à l'ébullition. Une solution de potasse caustique agit plus vivement encore.

La matière cristallisée qui se forme dans les circonstances précédentes n'est autre encore que l'acide benzoïque.

Sa génération s'explique de la manière la plus simple; en effet, on a

$$C^{14}H^{5}Cl^{2}Br + 4HO = 2HCl + HBr + C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Soumis à l'analyse, ce composé m'a donné les résultats

suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière m'ont donné 0,099 d'eau et 0,638 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone........	34,79
Hydrogène......	2,19

Le calcul, en admettant la formule

$$C^{14}H^{5}BrCl^{2},$$

donnerait

Carbone........	35,00
Hydrogène......	2,08

En effet, on a

C^{14}...	84	35,00
H^{5}...	5	2,08
Br...	80	33,33
Cl^{2}...	71	29,59
	240	100,00

Chauffé au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, le chlorobenzol s'attaque, et bientôt du chlorure de potassium se dépose. Si l'on arrête la réaction lorsqu'on ne voit plus le dépôt augmenter, qu'on filtre et qu'on rectifie la liqueur au bain d'eau bouillante, on obtient un résidu brunâtre, de consistance huileuse, que l'eau ne dissout pas. Cette huile est attaquée par la potasse à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'ammoniaque, en même temps qu'il se forme un sel soluble dans l'eau. Traitée par un acide minéral, la dissolution bouillante de ce dernier laisse déposer un acide cristallin très-peu soluble dans l'eau bouillante, presque complétement insoluble dans l'eau froide, et que l'alcool dissout également en proportion peu considérable. Je n'ai point fait l'analyse de ce composé, mais tout porte à croire que c'est l'acide insolinique ou quelque isomère de ce dernier. En effet, on aurait

$$C^{14}H^{6}(C^{2}Az)^{2} + 2KO + 6HO = 2AzH^{3} + C^{18}H^{6}K^{2}O^{8}.$$

Il résulte donc clairement de ces recherches que le chloro-

benzol composé dérivé de l'essence d'amandes amères tend à revenir à cette forme toutes les fois qu'on lui fournit l'occasion d'échanger son chlore contre une quantité d'oxygène équivalente, de même que la trichlorhydrine et la tribromhydrine nées de l'action réciproque de la glycérine et des acides chlorhydrique et bromhydrique tendent à régénérer cette substance lorsqu'on leur fournit les éléments de l'eau, tandis que nous voyons, d'une autre part, le toluène bichloré, produit isomère du chlorobenzol, et les dérivés de l'hydrure de propyle par la substitution de 3 équivalents de chlore ou de brome à 3 équivalents d'hydrogène, qui présentent l'isomérie la plus complète avec la trichlorhydrine et la tribromhydrine, présenter la plus complète inaptitude à régénérer, le premier de l'hydrure de benzoïle, et les deux autres de la glycérine, dans les circonstances où leurs isomères opèrent cette reproduction avec la plus grande facilité.

Je me suis assuré que la transformation du chlorobenzol en essence d'amandes amères sous l'influence de la vapeur aqueuse à 130 degrés n'était pas un fait isolé. Le chlorocuminol, en effet, placé dans des conditions toutes semblables, se change pareillement en cuminol (principe oxygéné de l'essence de cumin) avec formation d'acide chlorhydrique. De même encore, la liqueur des Hollandais bromée se convertit en aldéhyde sous l'influence simultanée de la vapeur aqueuse et d'une température de 190 degrés, mais en raison de l'altérabilité de ce produit et de la résistance de l'hydrocarbure de brome l'action est beaucoup moins nette. On peut toutefois confirmer sa production au moyen de l'ammoniaque.

Tous les faits que nous venons de rapporter démontrent donc nettement que lorsqu'on considère deux corps de même composition qui tendent à se confondre par l'ensemble de leurs propriétés physiques, il faut se garder de [illegible]ire à leur identité, lors même que certaines actions [illegible]rop brutales) détermineront dans les deux cas la

production d'un composé parfaitement identique. Pour pouvoir admettre que les deux corps, considérés primitivement au lieu d'être simplement isomères, se confondent en un produit unique, il faut faire agir sur eux des réactifs moins énergiques, et c'est seulement alors qu'un examen comparatif de ces deux composés aura fourni des résultats toujours identiques qu'il sera permis d'affirmer que ces derniers ne forment qu'une seule et même substance. Les corps, en tant qu'on n'agit pas sur eux d'une manière assez énergique pour troubler l'équilibre primitif de leurs molécules, conservent donc un cachet d'origine qui se transmet comme une sorte d'héritage à leurs nombreux dérivés, et qui fait qu'à l'aide de réactions inverses des premières on peut remonter à la substance mère. Quant à la nature de l'isomérie proprement dite, quant à la connaissance de l'arrangement particulier des atomes élémentaires dans une molécule composée, nous ne savons rien jusqu'à présent, et les prétendues formules rationnelles, dont se servent aujourd'hui certains chimistes pour représenter la constitution des composés, ne reposent sur aucun fondement solide.

La molécule de l'alcool vinique, l'un des composés les plus simples et les mieux étudiés de la Chimie organique, est formée de 4 équivalents de carbone, de 6 équivalents d'hydrogène, et de 2 équivalents d'oxygène. Ceci est un fait incontestable qui résulte de l'analyse de ce produit et de la détermination de sa densité de vapeur, et nous sommes parfaitement en droit d'écrire la formule de ce composé de la manière suivante :

$$C^4H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Mais nous sera-t-il permis de l'écrire

$$C^4H^4O^2.H^2,$$

en nous basant, d'une part, sur la transformation de l'aldéhyde en alcool par hydruration, et, de l'autre, sur la conversion de cet alcool en aldéhyde à l'aide d'agents d'oxydation?

Devrons-nous le considérer comme dérivant de l'eau par

la substitution du radical C^4H^5 à H dans la molécule

$$H^2O^2 = 4 \text{ vol.},$$

et l'écrire par suite avec Gerhardt de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

en nous appuyant sur la réaction qui lui donne naissance lorsqu'on met en présence l'hydrate de potasse et l'éther chlorhydrique ?

L'envisagerons-nous bien encore comme dérivé de l'esprit de bois par la substitution d'un équivalent du radical C^2H^3 à H, et l'écrirons-nous alors ainsi qu'il suit :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^2(C^2H^3) \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.?}$$

Ces hypothèses fort ingénieuses, qui paraissent toutes confirmées par des expériences plus ou moins nombreuses, qui présentent toutes cet immense avantage de provoquer des expériences nouvelles à mesure qu'on les met au jour, et d'élargir par suite constamment le champ de la science, ne sauraient néanmoins être considérées comme étant susceptibles de donner, l'une plutôt que l'autre, l'expression exacte de la constitution de cette substance.

J'en dirai tout autant de l'acide acétique, qu'on peut formuler de deux manières très-différentes, suivant qu'on le considère comme dérivant de l'alcool par une oxydation plus énergique que celle qui engendre l'aldéhyde, ou suivant qu'on lui donne naissance par l'action du gaz carbonique sur le kaliméthyle.

Il est certes bien remarquable de voir aujourd'hui les chimistes en possession de méthodes qui leur permettent de reproduire à l'aide de quelques groupements fort simples, et par des phénomènes de substitution faciles à réaliser, cette multitude de composés élaborés sous l'influence de la vie animale et végétale, et ce nombre bien plus considérable encore, et pour ainsi dire illimité, de composés qui présentent avec eux la plus exacte ressemblance.

Wöhler n'a-t-il pas engendré l'urée normale à l'aide du cyanogène et des éléments de l'eau? Le gaz oléfiant n'est-il pas susceptible de donner naissance à l'alcool par le contact de l'acide sulfurique et de la vapeur aqueuse? Le toluène, carbure qui prend naissance au rouge, ne peut-il pas de son côté reproduire l'essence d'amandes amères, par l'action successive du chlore et de l'oxyde rouge de mercure, etc.? Connaissons-nous cependant la véritable nature de ces différents produits?

On conçoit qu'un même composé puisse être engendré par la réunion des groupements les plus divers, sans qu'il soit possible d'en déduire la constitution véritable, en se basant plutôt sur l'associatien de tels groupements que de tels autres, de même qu'on ne saurait déduire cette constitution des groupements dans lesquels on a pu résoudre ce composé par l'intervention de tel ou tel réactif. C'est ainsi qu'on ne saurait admettre aujourd'hui de formule rationnelle pour l'acide formique, le premier échelon de la série des acides gras et l'un des composés les plus simples du règne organique.

En effet, quel que soit le procédé qui lui ait donné naissance, qu'il résulte de l'action des acides hydratés sur l'acide cyanhydrique, de l'accouplement de l'oxyde de carbone et de l'hydrate de potasse, du contact de l'acide carbonique, du potassium et de la vapeur aqueuse ou de l'oxydation de l'esprit de bois, il n'en faut pas moins admettre que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, qui constituent ces groupements divers, se sont fondus pour former une molécule unique, entièrement identique au produit sécrété par les fourmis rouges à l'aide de procédés bien différents de ceux de nos laboratoires.

Si, maintenant, ces groupements en s'associant, au lieu de se fondre, prennent les uns par rapport aux autres des positions différentes, tout en conservant leur individualité propre, il en résultera nécessairement des produits de nature très-diverse qui, tout en possédant une compositi

identique, nous offriront des différences plus ou moins grandes dans leurs propriétés. Tels sont, entre autres, deux produits dont l'étude m'a vivement préoccupé à diverses époques : l'acide anisique et le salicylate de méthyle. Ces composés, doués tous deux de propriétés acides, donnant naissance à des sels qui sont comme eux identiques au point de vue de la composition, renfermant tous deux les noyaux salicyle et méthyle, nous offrent en effet les différences les plus tranchées relativement aux propriétés physiques et chimiques, pour venir se résoudre en fin de compte, sous l'influence de forces brutales telles que l'action combinée de la chaleur et d'une base alcaline anhydre, en une substance identique, l'*anisol*, dans laquelle on retrouve le noyau méthyle et le noyau phényle, qui ne diffère du groupement salicyle que par la soustraction des éléments de l'acide carbonique. Cet exemple ne démontre-t-il pas jusqu'à l'évidence que c'est à la position des groupements salicyle et méthyle dans l'acide anisique et le salicylate de méthyle qu'il faut rapporter les différences considérables qu'ils nous présentent.

J'en dirai tout autant en ce qui concerne l'éther cyanique obtenu par l'action réciproque du sulfovinate et du cyanate de potasse, et l'éther cyanique obtenu par M. Cloëz en faisant agir le chlorure de cyanogène sur l'alcool potassé.

Dans l'état actuel des choses, notre rôle doit se borner à étudier de la manière la plus attentive et la plus rigoureuse toutes les propriétés des corps ; à comparer avec beaucoup de soin ceux qui, identiques par la composition, diffèrent par les caractères ; à consigner les rapprochements ou les différences qui résultent de cet examen, afin d'accumuler des faits qui, généralisés un jour, serviront de base à quelque homme de génie pour tirer la lumière du chaos qui nous environne en ce qui touche la véritable constitution des composés si divers que la nature étale à nos yeux ou que nos méthodes nous permettent de créer.

EXAMEN DE L'EAU DE L'OCÉAN;

PAR M. ROUX,
Professeur à l'École de Médecine navale de Rochefort.

Parmi les nombreux sujets d'étude soumis à l'appréciation des chimistes, il en est un dont l'importance n'a échappé à aucun observateur. L'analyse de l'eau de l'Océan dans divers points du globe, à des profondeurs variées, présente en effet un vaste champ de recherches qui intéresse le marin, le géologue et le naturaliste.

On peut dire qu'au nombre des grands phénomènes que présente la physique du globe, un des plus dignes de fixer l'attention est la salure de l'eau de la mer.

Cette intéressante question, qui se rattache, sur notre beau littoral, à l'intéressante industrie des marais salants, à l'extraction de la soude, de la potasse, de l'iode, présente encore de l'importance au point de vue de la médication maritime et du choix des stations balnéaires. Alexandre Marcet, Davy, Gay-Lussac, Lentz, ont fait des observations sur la pesanteur spécifique, la température et la composition de l'eau de l'Océan sous diverses latitudes.

Dans un grand travail publié en 1848, MM. Pelouze et Jules Reiset ont comparé entre elles les eaux de l'Océan, en dosant le chlore qu'elles contiennent à l'état de chlorure. Ces savants chimistes précipitaient la plus grande partie du chlorure de sodium avec une solution de nitrate d'argent et achevaient la précipitation avec une liqueur décime d'argent, en se conformant aux indications de M. Gay-Lussac sur l'essai des matières d'argent.

Désireux de continuer les travaux entrepris par divers auteurs sur les eaux de l'Océan, nous avons analysé 88 échantillons d'eau de mer, recueillis sous diverses latitudes par M. le capitaine Guérin, durant la campagne à Bourbon du navire de Bordeaux *le Prophète*.

On sait que parmi les produits salins contenus dans l'eau de mer, il en est un dont la proportion suit, de la manière la plus remarquable, les oscillations de la salure. Ce principe est le chlorure de sodium. Nous avons reconnu, par de nombreux essais, que sur les côtes, comme au milieu des grandes et profondes mers, les moindres variations dans la quantité de chlore entraînent des modifications, non-seulement dans la densité de l'eau de mer, mais encore dans le chiffre des matières salines qu'elle livre à l'évaporation. En l'absence de renseignements importants sur l'état de l'atmosphère, sur la profondeur à laquelle l'eau avait été puisée, ainsi que sur la température du liquide, au moment de son extraction, indications précieuses pour les questions à élucider (nature et position des courants, voisinage des hauts-fonds, etc.), en présence d'une quantité insuffisante de liquide, nous avons cherché à utiliser l'envoi du *Prophète*, en titrant, dans chaque spécimen, le chlore, et, par suite, les chlorures qui confient à l'eau de mer ses propriétés caractéristiques.

La détermination de la pesanteur spécifique ne peut guère être effectuée d'une manière irréprochable qu'à l'aide du flacon à volume constant, et encore ce procédé, qui demande des balances oscillant à 1 milligramme près, et dont l'application est impossible à bord d'un navire, n'est pas toujours à l'abri de toute erreur. Dans notre opinion, les aréomètres sont impuissants pour accuser les faibles oscillations de la salure, sous certaines latitudes, et jusqu'à ce jour aucun densimètre ne me paraît comporter l'exactitude nécessaire pour procéder à une étude sérieuse de cette question. Du reste, sans parler de la température, qui, en changeant le volume d'un liquide, réclame la correction des chiffres fournis par l'emploi du densimètre, nous ferons observer que la capillarité, en élevant ce liquide sur la tige de l'instrument, peut troubler ses indi-
ons.

séparation des principes salins par l'emploi du calo-

rique demande des précautions irréalisables à bord d'un navire, car elle n'est pas sans difficultés dans un laboratoire, où elle exige beaucoup de temps et d'attention. Nous avons pensé qu'il serait facile de saisir à bord les moindres variations de la salure, en employant un moyen dont l'idée revient à M. le Dr Mohr, et que j'ai mis en application dans notre École depuis plus de sept ans. J'ai indiqué les détails de ce procédé, il y a quatre ans, à plusieurs ingénieurs de la marine.

Ce moyen consiste à employer une solution titrée d'azotate d'argent préparée avec :

Azotate d'argent pur et sec........	15gr,739
Eau distillée.....................	984gr,261

Cette liqueur précipite complétement 5gr,412 de sel marin correspondant à 3gr,282 de chlore.

Pour opérer, on se sert de trois instruments : 1° une pipette de la capacité de 50 centimètres cubes; 2° une autre de la contenance de 10 grammes d'eau de mer; 3° une burette semblable à celle du chloromètre de M. Gay-Lussac, de 25 centimètres cubes, avec des subdivisions de $\frac{1}{10}$ de centimètre cube. Quelques baguettes de verre pour servir d'agitateur, trois à quatre verres à expérience, de 200 à 250 grammes de capacité, et une solution de chromate neutre de potasse, obtenue avec 30 grammes de chromate et 270 grammes d'eau distillée, complètent l'approvisionnement nécessaire pour opérer l'analyse de l'eau de mer.

On détermine le degré de la salure en prenant, dans la pipette n° 2, 10 grammes d'eau puisée à des profondeurs déterminées, sous les mêmes latitudes, et dont la température a été constatée au moment de son extraction; on colore le liquide avec 10 gouttes de solution de chromate de potasse, on verse dans le mélange 50 grammes de la solution titrée de nitrate d'argent mesurés dans la pipette de 50 centimètres cubes, et l'on agite avec soin à l'aide d'une baguette de verre; la plus grande partie des chlorures

ainsi précipitée, on remplit la burette jusqu'au zéro, et on verse goutte à goutte la solution d'argent jusqu'à ce que la couleur jaune du mélange passe au jaune fauve; on se tient alors sur ses gardes, on agite sans cesse, et on arrête l'addition du réactif dès que la teinte arrive au rouge noisette. Il ne suffit plus que de jeter les yeux sur la division de la burette correspondant à la convexité du ménisque du liquide contenu dans l'instrument pour connaître la proportion du chlore, et par suite le chiffre des chlorures fournis par l'eau analysée.

Supposons que l'on ait employé, avec les 50 grammes de la pipette, 10 centimètres cubes, plus 2 divisions ou 20 centigrammes de solution argentique. 10 grammes d'eau de mer exigeant, pour leur précipitation, $60^{gr},20$, 1000 grammes emploieront 6020 grammes, et si nous nous rappelons que 1000 grammes de la liqueur représentent $3^{gr},282$ de chlore, il nous suffira d'avoir recours à une simple proportion pour connaître la quantité de chlore contenue dans l'eau analysée. Dans l'exemple précédent, le chiffre du chlore s'élève à $19^{gr},757$. On voit, d'après cet exemple, qu'il est facile de connaître, dans l'espace de quelques minutes, la salure de la mer en dosant le chlore qu'elle renferme à l'état de chlorure d'argent, au moyen d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Le chlorure de sodium, le chlorure de magnésium et le chlorure de potassium, formant la plus grande partie des matières salines contenues dans l'eau de l'Océan, les indications annoncées par la solution d'argent permettront d'accuser les nombreuses variations que sa composition subit dans les diverses latitudes, sur les côtes, au large, dans les bas-fonds comme dans les diverses profondeurs. Connaissant par des analyses dues aux chimistes les plus distingués la quantité de chlore, en moyenne, appartenant aux chlorures magnésique et potassique de l'eau de mer, on pourrait, en défalquant cette proportion de chlore de celle indiquée par le *titrage*, connaître approximativement la quantité de sel

marin contenue dans chaque échantillon d'eau analysée. Admettons, par exemple, que le chiffre du chlore provenant des chlorures de magnésium et de potassium s'élève à 2gr, 873 pour 1000 grammes d'eau de mer, l'eau précédemment examinée renfermant 19gr,757 de chlore, si on retranche 2gr,873 de 19gr,757, il reste 16gr,884 de chlore pour le chlorure de sodium, dont le chiffre, d'après cette proportion de métalloïde, monte à 27gr, 825. Dans ces appréciations, nous négligeons l'influence des bromure et iodure sodiques sur la solution de nitrate d'argent, leur proportion très-faible permettant de les délaisser dans des recherches de la nature de celles qui peuvent être effectuées à bord d'un navire.

Le tableau ci-annexé représente la quantité de nitrate d'argent nécessaire pour précipiter 100 grammes d'eau de mer. Nous avons agi sur 10 grammes provenant des échantillons recueillis à bord du navire *le Prophète.* Dans une colonne voisine sont inscrites les proportions de chlore correspondant aux quantités de réactif d'argent employées.

On peut encore utiliser, pour déterminer la salure de la mer, une liqueur préparée avec 21gr,250 d'azotate d'argent pur et sec, et 978gr,750 d'eau distillée. 1000 grammes de cette solution précipitent 7gr, 3070 de sel marin correspondant à 4gr,432 de chlore. Ce liquide, étant plus concentré que le premier, nous paraît préférable pour les expériences à faire à bord d'un navire. Dans ce cas, on se servirait des mêmes instruments; seulement, au lieu d'employer une pipette de 50 centimètres cubes, on ferait usage d'une de 30 centimètres. Pour ne pas perdre l'argent employé dans ces diverses expériences, on peut recueillir le précipité de chlorure d'argent et en retirer le métal.

Nous avons déterminé le chiffre des matières salines contenues dans chaque spécimen, en évaporant au bain-marie 10 grammes d'eau de mer pesés à une balance de précision, oscillant à un demi-milligramme près. Le résidu, chauffé à 100 degrés dans une étuve, y a été maintenu jusqu'à cessa-

tion de perte de poids, chauffé ensuite au rouge obscur et pesé de nouveau. On a évalué la quantité d'acide chlorhydrique provenant de la décomposition du chlorure magnésique, en dissolvant le résidu dans l'eau et recueillant la magnésie qui en provenait. D'après le poids de cette base, on en a conclu celui du chlore que l'on a ajouté au magnésium pour constituer tous les sels à l'état anhydre.

Cette évaluation des matières salines, qui néglige les traces de matières organiques contenues dans l'eau de la mer, a permis de reconnaître une concordance satisfaisante entre les indications fournies par la liqueur titrée d'argent et les oscillations de la salure. Nous avons porté dans une colonne particulière les chiffres représentant la proportion des sels retirés de chaque échantillon. L'emploi du flacon à volume constant a permis de déterminer la pesanteur spécifique de l'eau recueillie par le capitaine Guérin. Cette opération a été faite en pesant le même flacon successivement vide, plein d'eau distillée et plein d'eau de mer, à la température de 17 degrés centigrades.

Nous rappellerons que l'emploi de ce procédé réclame de minutieuses précautions. M. Gay-Lussac, dont l'admirable habileté était bien connue, fait observer, dans un travail entrepris sur l'eau de mer recueillie par un officier distingué de la marine, M. de la Marche, que les densités fournies à ce navigateur, malgré le soin qu'on avait mis à les prendre plusieurs fois de suite, différaient un peu entre elles et d'une manière irrégulière.

D'après nos déterminations, la pesanteur spécifique moyenne des eaux de l'hémisphère nord, recueillies entre le 2e degré latitude nord, 21°49′ longitude ouest, et 46°06′ latitude nord, 8°20′ longitude ouest, s'élèverait à 1,02823, moyenne de trente-cinq observations. La plus forte densité observée sur l'eau puisée à 33°33′ latitude nord, 20°48′ longitude ouest, atteint 1,02966. La plus faible constatée sur l'eau recueillie à 5°57′ latitude nord et 21°49′ longitude ouest, ne dépasse pas 1,02699. La moyenne que nous

avons constatée s'éloignerait sensiblement de celle obtenue par Davy (1,02660), et se rapprocherait de celle indiquée par Marcet et Gay-Lussac (1,02820 et 1,02830). La densité moyenne, observée sur l'eau recueillie depuis 46° 06′ latitude nord, 8° 20′ longitude ouest, et 25° 03′ latitude nord, 24° 42′ longitude ouest, atteint 1,02850. Celle constatée sur l'eau puisée entre 2 degrés latitude nord et 23° 06′ latitude nord, ne dépasse pas 1,02797. Neuf observations faites depuis 0° 04′ latitude sud et 22° 54′ latitude sud donnent pour la pesanteur spécifique moyenne des eaux de cette zone 1,02839. La plus forte est de 1,02882, la plus faible est de 1,02805. Cette zone paraît donc plus salée que la précédente. Marcet et Davy ont fixé à 1,0277 et 1,0269 la densité des mers intertropicales; la moyenne fournie par vingt-sept observations, faites sur les échantillons du *Prophète*, atteint 1,02811.

Quarante pesées exécutées sur l'eau des mers australes, au delà du tropique, donnent une densité moyenne représentée par 1,02754; extrêmes, 1,02728 et 1,02840. Enfin, quarante-neuf observations, dont les extrêmes oscillent entre 1,02728 et 1,02882, nous permettent de représenter la pesanteur spécifique moyenne des échantillons puisés dans les mers de l'hémisphère sud, par 1,02770. Marcet, Davy, Gay-Lussac, ont obtenu 1,02920, 1,0258, 1,0291, et M. Vincent 1,02664.

En résumé, l'étude des densités, appliquée aux spécimens d'eau de mer recueillis à bord du *Prophète*, nous a donné les résultats suivants :

	Moyenne.	Extrêmes.
De 46° 06′ lat. N. à 2° 00′ lat. N.	1,02823	1,02966 et 1,02699
De 46° 06′ lat. N. à 25° 03′ lat. N.	1,02850	1,02966 et 1,02774
De 23° 06′ lat. N. à 2° 00′ lat. N.	1,02797	1,02903 et 1,02699
De 23° 06′ lat. N. à 22° 54′ lat. S.	1,02811	1,02903 et 1,02699
De 00° 04′ lat. S. à 22° 54′ lat. S.	1,02839	1,02882 et 1,02805
De 24° 54′ lat. S., 26° 20′ long. O. à 21° 40′ lat. S., 54° 00′ long. E.	1,02754	1,02728 et 1,02840
De 00° 04′ lat. S., 23° 04′ long. O. à 21° 40′ lat. S., 54° 00′ long. E.	1,02770	1,02882 et 1,02728

Enfin, la moyenne de quatre-vingt-quatre observations dirigées sur les échantillons puisés depuis 46° 06′ latitude nord, 8° 20′ longitude ouest, jusqu'à 21° 40′ latitude sud, 54° 00′ longitude est, donnerait 1,02792; extrêmes, 1,02699 et 1,02966. La détermination des densités a fourni quelquefois des chiffres qui, dans une première pesée, ne correspondaient pas au degré de salure indiqué par la solution d'argent; mais, en répétant nos opérations, nous avons pu apporter des corrections à ces chiffres et trouver des nombres le plus souvent en rapport avec la proportion de chlore accusée par les liqueurs titrés.

Les nombres que nous avons obtenus sont légèrement inférieurs à ceux signalés par M. Gay-Lussac sur les seize échantillons d'eau rapportés par M. de la Marche. Nous attribuons cette différence non-seulement à ce que le célèbre chimiste a opéré à la température de 8 degrés centigrades au lieu de pratiquer ses pesées, comme nous, à la température de 17 degrés, mais encore à ce que nos déterminations ont été faites sur une échelle beaucoup plus considérable et ont porté sur un grand nombre d'échantillons puisés sous des latitudes très-différentes.

La recherche des sels tenus en dissolution dans l'eau de mer qui m'a été remise a donné des résultats concordant sensiblement avec les indications de la pesanteur spécifique et des liqueurs titrées. La pesée des principes salins, opérée à la balance de précision, a fourni les chiffres suivants :

	Moyenne.	Extrêmes.
De 46° 06′ lat. N., à 02° 00′ lat. N.	3,642	3,762 et 3,506
De 46° 06′ lat. N., à 25° 03′ lat. N.	3,669	3,762 et 3,590
De 23° 06′ lat. N., à 02° 00′ lat. N.	3,616	3,734 et 3,506
De 23° 06′ lat. N., à 22° 54′ lat. S.	3,632	3,734 et 3,506
De 0° 04′ lat. S., à 22° 54′ lat. S.	3,664	3,707 et 3,634
De 24° 54′ lat. S., 26° 20′ long. O. à 21° 40′ lat. S., 54° 00′ long. E.	3,604	3,660 et 3,538
De 0° 04′ lat. S., 23° 04′ long. O. à 21° 40′ lat. S., 54° 00′ long. E.	3,615	3,707 et 3,538

La moyenne de quatre-vingt-quatre analyses, exécutées sur les échantillons puisés à bord du *Prophète*, s'élève à $3^{gr},626$; extrêmes, $3^{gr},762$ et $3^{gr},506$. En dernier résultat, la moyenne des densités et celle des résidus salins sont représentées par 1,02792 pour la première et $3^{gr},626$ pour la seconde.

Nous avons cherché à doser la chaux, la magnésie et l'acide sulfurique dans les nombreux spécimens rapportés par M. le capitaine Guérin; malheureusement, la faible proportion de liquide contenue dans chaque flacon ne m'a pas permis de contrôler par plusieurs analyses les résultats que nous avons obtenus, et d'en garantir l'exactitude; je m'abstiendrai donc de les signaler, seulement je ferai observer que la chaux, la magnésie et l'acide sulfurique nous paraissent, en général, exister en proportion d'autant plus considérable que la salure est plus forte. Ainsi, les échantillons provenant des 30°27′ et 33°33′ latitude nord, et dont la densité atteint 1,02940 et 1,02966, ont fourni des proportions de chaux, de magnésie et d'acide sulfurique correspondant pour 100 grammes de liquide à $0^{gr},0650$ et $0^{gr},0658$ de chaux, $0^{gr},220$ et $0^{gr},222$ de magnésie, $0^{gr},240$ et $0^{gr},244$ d'acide sulfurique. Ceux puisés vers 4°54′ et 5°57′ latitude nord, densité 1,02710, 1,02699, ont donné $0^{gr},0420$ à $0^{gr},0397$ de chaux, $0^{gr},161$ à $0^{gr},159$ de magnésie, et $0^{gr},179$ à $0^{gr},178$ d'acide sulfurique. Nous avons cru reconnaître que, dans certains parages, les proportions de la chaux et de l'acide sulfurique augmentent, tandis que celles de la magnésie diminuent (32°07′ à 33°13′ latitude sud). Quelques auteurs ont admis que la quantité de chaux tenue en dissolution dans les eaux de la mer s'élève dans le voisinage des côtes. Cette opinion n'est pas à l'abri de tout contrôle, car nos essais signalent une forte proportion de cette base dans les échantillons puisés vers les 32°07′ latitude sud, 10°55′ longitude ouest, 33° 13′ latitude sud, 8°28′ longitude ouest,

34° 18' latitude sud. 5°03' longitude ouest, 35°23' latitude sud. 2°43' longitude ouest.

Les procédés exacts, élégants, dont M. Boussingault a enrichi la science depuis quelques années, m'ont permis de constater des proportions appréciables d'azotate et d'ammoniaque dans l'eau des deux hémisphères.

Des échantillons d'eau puisée de 37°45' de latitude sud, 27°23' longitude est, à 30°15' latitude sud, 51°28' longitude est, contenaient en moyenne 0gr,000318 d'ammoniaque.

Après avoir étudié, dans les produits mis à notre disposition, la densité, le degré de salure, la chaux, la magnésie et l'acide sulfurique, nous avons soumis à l'inspection microscopique les flocons de matière organique existant dans un assez grand nombre d'échantillons. L'eau puisée sous le 46°06' de latitude nord contenait des flocons blanchâtres qui en troublaient la transparence. Ces matières, placées sur le porte-objet du microscope, se présentaient sous la forme de lames d'une minceur extrême, ponctuées de granulations très-fines, d'un blanc jaunâtre, et dont quelques-unes étaient arrondies de manière à offrir les caractères particuliers aux spores des zoospermées. A côté de ces plaques, se dessinaient des corps aiguillés, d'une ténuité extrême, paraissant appartenir à l'ordre des infusoires.

Le liquide recueilli vers le 26°41' latitude sud renfermait des flocons brunâtres, constitués par une multitude de granulations plus ou moins arrondies et teintées de jaune rougeâtre. Quand un faisceau lumineux les frappait et les échauffait pendant quelques minutes, ces granulations laissaient échapper de leurs mailles ou réseaux des corps ovoïdes, transparents, qui s'agitaient et couraient dans diverses directions. Ces singuliers organismes ne sont autre chose que les zoospores, organes fécondateurs de ces ...ntes intéressantes, extrêmement petites, qui peuplent ...ofondeurs de l'Océan, et dont la ténuité toute micro-

scopique pourrait faire croire qu'elles sont tenues en dissolution dans l'eau de la mer.

Les flocons blanchâtres, observés dans l'eau prise sous le 40e degré de latitude sud, 23°24 longitude est, nous ont offert, sous les verres grossissants, des plaques membraneuses, papyracées, constellées de granulations, et du milieu desquelles se sont échappés, au bout de quelques minutes, des zoospores semblables aux précédents, et appartenant, comme eux, à des zoospermées en voie de développement.

En résumant les observations faites sur les eaux recueillies par le commandant Guérin, nous reconnaissons que les indications fournies par la liqueur titrée d'azotate d'argent, et celles données par la densité et le poids des principes salins, s'accordent pour admettre, de 36°32′ latitude nord à 26°26′ nord, l'existence d'une zone dont la salure est plus considérable que dans les autres parages de l'hémisphère nord parcourus par *le Prophète*. Cette manière de voir est confirmée par les observations de MM. Gay-Lussac et Humboldt. Suivant M. Gay-Lussac, la densité de l'eau recueillie par M. de la Marche aux 32e et 35e degrés de latitude nord est aussi forte que celle de l'eau des tropiques. D'après M. de Humboldt, les expériences faites jusqu'à lui ne justifient aucunement l'opinion que l'eau est plus salée sous l'équateur que sous les 30e et 44e degrés de latitude. D'après ce savant observateur, l'eau est moins salée entre les tropiques que depuis les côtes d'Espagne à Ténériffe. Nos expériences confirment pleinement cette assertion. Suivant Davy, vers le 30e à 35e degré, de part et d'autre de l'équateur, la pesanteur spécifique, et par conséquent la salure, est exactement la même, mais elle est un peu plus forte sous le tropique nord que sous le tropique sud. D'après les chiffres que nous avons obtenus, la salure diminue dans l'hémisphère nord du 25e au 20e degré de latitude, longitude 24 à 26 degrés ouest, et augmente du 18e au 13e degré de

latitude, longitude 27°47′ à 27°28′. Dans l'hémisphère opposé, nous constatons des variations analogues du 24ᵉ au 26ᵉ degré de latitude sud, par des longitudes de 26 à 23 degrés ouest et du 10ᵉ au 22ᵉ degré latitude sud, par les longitudes 27° 59′ à 28° 02′ ouest. Ces faits établissent, non-seulement une oscillation dans le chiffre des principes salins de l'eau baignant certaines latitudes intertropicales, mais ils permettent de croire que la longitude aurait, dans quelques cas, une certaine influence sur la salure. Suivant nos expériences, l'eau est moins salée sous l'équateur que vers les tropiques, plus chargée de sel dans les mers du tropique sud que dans celles du tropique opposé.

Quelques-unes de nos observations sont en désaccord avec l'opinion d'après laquelle la salure augmente avec l'éloignement des côtes. Ainsi l'eau provenant du 31ᵉ au 36ᵉ degré latitude sud, longitude 14° 45′ ouest à 1° 20 ouest, contient une quantité de matières salines bien moins considérable que celle puisée du 36ᵉ au 26ᵉ degré de latitude nord, 19 à 24 degrés de longitude ouest.

Dans quelques latitudes, les résultats que nous avons obtenus présentent des discordances qui ne peuvent être attribuées aux incertitudes des expériences, et qui confirment l'existence, en pleine mer, de ces bandes ou rivières d'eau plus ou moins salée, sur lesquelles un grand nombre d'observateurs modernes ont fait des expériences du plus grand intérêt. Je signalerai quelques exemples :

DATES.	LATITUDE.	LONGITUDE.	PESANTEUR spécifique à 17 degrés centigrades.	LIQUEUR titrée employée pour précipiter 100 gr. d'eau.	CHLORE existant dans 100 gr. d'eau.	SELS contenus dans 100 gr. d'eau.	OBSERVATIONS.
	° ′	° ′			gr	gr	
8 Août 1861........	45 03 N.	7 37 O.	1,02870	614	2,015	3,673	Flocons blanchâtres.
9	46 06 N.	8 20 O.	1,02774	600	1,969	3,590	*Idem.*
23	26 26 N.	24 20 O.	1,02882	620	2,034	3,710	Flocons brunâtres.
24	25 03 N.	24 42 O.	1,02790	600	1,969	3,592	*Idem.*
26	20 40 N.	26 46 O.	1,02770	600	1,969	3,592	Légers flocons brunâtres.
27	18 38 N.	27 47 O.	1,02870	616	2,021	3,682	Légers flocons blanchâtres.
1er Septembre 1861.	13 57 N.	27 28 O.	1,,2875	614	2,015	3,672	Quelques flocons brun-rougeâtre.
2	13 37 N.	27 22 O.	1,02772	600	1,969	3,591	*Idem.*
3	12 22 N.	26 53 O.	1,02770	600	1,969	3,592	*Idem.*
6	7 38 N.	22 32 O.	1,02731	592	1,942	3,542	Flocons blanchâtres.
7	6 30 N.	20 50 O.	1,02872	616	2,021	3,684	Flocons brunâtres.
8	5 57 N.	21 49 O.	1,02699	586	1,923	3,506	Flocons blanc-jaunâtre.
16	8 06 S.	27 25 O.	1,02810	608	1,995	3,640	Limpide.
17	10 59 S.	27 59 O.	1,02860	616	2,021	3,683	*Idem.*
21	22 54 S.	28 02 O.	1,02860	616	2,021	3,682	Légers flocons blanchâtres.
22	24 54 S.	26 20 O.	1,02796	604	1,982	3,626	Limpide.
23	26 41 S.	23 28 O.	1,02730	592	1,942	3,540	Flocons rougeâtres.
24	28 23 S.	20 55 O.	1,02828	610	2,002	3,648	Flocons blanchâtres.
28 Octobre 1861.....	28 47 S.	52 15 E.	1,02819	606	1,988	3,630	Limpide.
29	26 26 S.	53 58 E.	1,02840	612	2,008	3,660	*Idem.*
30	23 40 S.	54 10 E.	1,02778	600	1,969	3,588	*Idem.*

Le célèbre auteur de la Carte des vents et des courants a fourni sur ces derniers des indications remarquables. Dans un style vivement et fortement imagé, il a tracé les routes et les voies parcourues par ces grands amas d'eau plus ou moins salée.

D'autres navigateurs ont ajouté des observations d'un grand intérêt aux travaux de l'illustre Maury ; quelques-uns ont combattu ses idées. Il ne nous appartient pas d'appliquer à l'étude des courants traversés par *le Prophète*, durant sa campagne à Bourbon (courants de Gascogne, de Portugal, polaire nord de l'Afrique, courant équatorial, des vents alizés, courant et contre-courant du Cap), les indications fournies par nos essais. Nous déclinons sur ce point toute notre compétence, et nous laissons à MM. les ingénieurs hydrographes le soin de discuter ce sujet. Dans notre opinion, l'usage des liqueurs titrées d'argent, appliqué à l'examen de l'eau prise sous des latitudes et à des profondeurs différentes, permettra de faire à bord des navires une multitude d'expériences destinées à élucider cette importante question.

L'emploi des solutions d'argent, avec addition de chromate de potasse, nous a mis à même d'étudier la salure de l'eau de l'Océan, à l'île d'Aix, dans la Seudre, au pertuis de Maumusson et à l'embouchure de la Gironde. Nous avons appliqué ces mêmes réactifs, sur la demande de M. Brochard, médecin distingué qui dirige l'établissement des bains de la Tremblade, à la détermination de la salure des eaux qui baignent cette plage et à l'examen des eaux de Royan et de Fouras.

La pratique médicale pourra utiliser ces renseignements. Combiné à l'emploi de l'hydrotimètre, l'usage des liqueurs d'argent fera rapidement apprécier la potabilité des eaux d'un pays. Dans l'espace de quelques jours, nous avons pu analyser l'eau d'un grand nombre de puits de la Tremblade et reconnaître que celle des dunes du littoral est parfaite-

ment propre à l'alimentation, quand elle n'est pas salie par des matières organiques.

Le sable qui forme les montagnes mouvantes de la côte constitue un véritable filtre d'où s'échappent des filets d'eau d'une admirable limpidité.

Ces sources marquent de 20 à 28 degrés hydrotimétriques et ne titrent pas au delà de $0^{gr},08$ à $0^{gr},10$ de chlorure de sodium par litre.

Nous comptons, dans un but d'intérêt public, donner de l'extension à ces recherches.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Action du chlore sur le méthyle; par M. C. Schorlemmer (1).

Du méthyle, préparé par l'électrolyse de l'acétate de potassium et purifié par lavage avec la potasse et l'acide sulfurique concentré, a été mélangé avec un égal volume de chlore, et le mélange, enfermé dans des flacons bien bouchés de 2 à 3 litres, a été exposé à la lumière diffuse à une température de 5 degrés environ. La couleur du chlore a disparu assez rapidement, et des gouttelettes incolores se sont condensées sur les parois des flacons et ont formé, au bout de quelque temps, un liquide incolore mobile, qui s'est volatilisé en grande partie lorsque les flacons ont été portés dans une chambre chaude. On les a ouverts sous de l'eau chargée de chlorure de sodium et de soude caustique, pour l'absorption de l'acide chlorhydrique formé. Le gaz restant, déplacé par une solution chaude de chlorure de sodium, a été condensé dans un petit récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Le liquide obtenu a été distillé. L'ébullition a commencé à + 11 degrés, et à 30 degrés les $\frac{2}{3}$ avaient passé. On a obtenu quelques grammes d'un liquide mobile incolore bouillant entre 11 et 13 degrés et présentant les propriétés, la composition et la densité de vapeur du chlorure d'éthyle. Des produits passant au-dessus de 30 degrés on a retiré du chlorure d'éthyle chloré

$$\mathrm{C^2H^4Cl^2}$$

bouillant entre 62 et 65 degrés.

Ces recherches prouvent que le méthyle, le terme inférieur de la série des radicaux alcooliques, se comporte comme l'éthyl-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 76 (nouvelle série, t. LV); juillet 1864.

amyle et l'amyle (1). Tous ces corps donnent par l'action du chlore (dont il faut éviter un excès) les chlorures des radicaux alcooliques renfermant le même nombre d'atomes de carbone que les radicaux hydrogénés primitifs. Ils se comportent, en conséquence, non comme des radicaux

$$\left.\begin{matrix} C^n H^{2n+1} \\ C^n H^{2n+1} \end{matrix}\right\},$$

mais comme des hydrures

$$C^n H^{2n+2}.$$

Sur la synthèse des carbures d'hydrogène de la série benzique; par MM. B. Tollens et R. Fittig (2).

Méthyl-phényle

$$C^7 H^8 = \left.\begin{matrix} C^6 H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\right\}.$$

— Pour préparer ce composé, on a employé la méthode dont M. Wurtz s'est servi pour la préparation des radicaux mixtes alcooliques. On a chauffé au bain-marie avec du sodium un mélange, en proportions équivalentes, d'iodure de méthyle et de monobromobenzol

$$C^6 H^5 Br,$$

délayé dans l'éther pur. Les parties volatiles étaient condensées à l'aide d'un réfrigérant de Liebig ascendant, et refluaient sans cesse dans le ballon. La réaction terminée, on a distillé. L'éther a passé d'abord, et la plus grande partie du liquide restant a distillé entre 108 et 116 degrés. Par des rectifications sur un morceau de sodium, on a obtenu un liquide bouillant à 111 degrés, d'une densité de 0,881 à 5 degrés.

Ce corps ressemble en tout point au toluène retiré du goudron de houille. Traité par l'acide nitrique monohydraté, il donne du nitrotoluol bouillant de 222 à 223 degrés.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 493.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 303 (nouvelle série, t. LV); septembre 1863.

M. Deville place le point d'ébullition de ce corps à 225 degrés, M. Wilson de 220 à 225 degrés, M. E. Kopp à 230 degrés.

Traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, selon le procédé indiqué par MM. Wilbrand et Beilstein, ce nitrotoluol a donné du chlorhydrate de toluidine, d'où l'on a retiré de la toluidine identique avec la toluidine découverte par MM. Muspratt et Hofmann.

Comme le toluène, le méthyl-phényle donne de l'acide benzoïque lorsqu'on l'oxyde par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. On peut donc conclure à l'identité des deux carbures d'hydrogène : le toluène est du méthyl-phényle.

Éthyl-phényle.

$$C^8H^{10} = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}.$$

— Ce corps a été obtenu par l'action du sodium sur un mélange de bromobenzol et de bromure d'éthyle dissous dans l'éther. C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à 133 degrés.

L'acide nitrique concentré le convertit en nitroéthyl-phényle bouillant à 233 degrés, et que l'étain et l'acide chlorhydrique convertissent en une base.

L'acide sulfurique fumant le convertit en un acide

$$C^8H^{10}SO^3.$$

Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique le transforme en un acide différent de l'acide benzoïque, et qui paraît être identique avec l'acide toluique de Noad.

Amyl-phényle

$$C^{11}H^{16} = \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\}.$$

— On l'a obtenu par l'action du sodium sur un mélange de bromobenzol et de bromure d'amyle étendu de benzine. Il bout à 195 degrés. Densité à 12 degrés, 0,859. L'acide azotique concentré le convertit en un corps nitrogéné

$$C^{11}H^{15}(AzO^2);$$

l'acide sulfurique fumant en un acide sulfoconjugué

$$C^{11}H^{16}SO^3,$$

cristallisable en une masse radiée déliquescente. L'acide chromique l'oxyde très-lentement avec formation d'acide benzoïque.

En terminant, les auteurs se prononcent contre l'idée émise par M. Schorlemmer, concernant l'identité des radicaux alcooliques avec les hydrures

$$C^nH^{2n+2}.$$

Sur les métamorphoses de l'acide glycérique; par M. W. Moldenhauer (1).

Pour préparer l'acide glycérique, l'auteur a suivi le procédé indiqué par M. Beilstein (2), en employant la précaution de faire cristalliser deux fois le sel de plomb pour le débarrasser de la glycérine qu'il retient.

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures, à 100 degrés, une solution très-concentrée d'acide glycérique avec une solution saturée d'acide iodhydrique, il se sépare de l'iode et il se forme de l'acide iodopropionique, en vertu de la réaction suivante:

$$\underbrace{C^3H^6O^4}_{\text{Acide glycérique.}} + 3IH = \underbrace{C^3H^5IO^2}_{\text{Acide iodopropionique.}} + 2H^2O + I^2.$$

L'acide iodopropionique se convertit très-facilement en acide propionique lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium en présence de l'eau.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide iodopropionique pendant un quart d'heure avec de l'eau et de l'oxyde d'argent, il se forme de l'iodure d'argent et du lactate d'argent. Ce dernier sel a été précipité par l'alcool de la solution filtrée et concentrée, et offrait exactement la composition

$$C^3H^5AgO^3$$

On sait qu'en traitant l'acide iodopropionique par les alcalis, M. Beilstein a obtenu un acide différent de l'acide lactique, et

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 323 (nouvelle série, t. LV); septembre 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 362.

qu'on peut désigner sous le nom d'acide *hydracylique*. On peut envisager cet acide comme un produit intermédiaire entre l'acide iodopropionique et l'acide lactique. Sa composition s'exprime par la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 4C^{3}H^{6}O^{3} - H^{2}O.$$

Lorsqu'on soumet l'acide hydracylique à une ébullition prolongée avec un excès de soude caustique, il se convertit en acide lactique. Les carbonates alcalins effectuent la même transformation.

Par la distillation sèche l'acide hydracylique et ses sels donnent l'acide acrylique.

Lorsqu'on soumet l'acide glycérique à la distillation sèche, il se forme de l'acide pyroracémique, et par la décomposition ultérieure de celui-ci, de l'acide pyrotartrique

$$\underbrace{C^{3}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide glycérique.}} = \underbrace{C^{3}H^{4}O^{3}}_{\text{Acide pyroracémique.}} + H^{2}O,$$

$$\underbrace{2C^{3}H^{4}O^{3}}_{\text{Acide pyroracémique.}} = \underbrace{C^{5}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide pyrotartrique.}} + CO^{2}.$$

Il est à remarquer que l'acide pyrotartrique ne diffère de l'acide tartrique que par les éléments de l'eau et de l'acide carbonique

$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^{3}H^{4}O^{3}}_{\text{Acide pyroracémique.}} + CO^{2} + H^{2}O.$$

L'acide glycérique lui-même ne diffère de l'acide tartrique que par

$$CO^{2},$$

et il ne serait pas impossible de trouver les conditions du dédoublement de l'acide tartrique dans le sens de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{4}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide tartrique.}} = \underbrace{C^{3}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide glycérique.}} + CO^{2}.$$

Sur l'acide crotonique; par M. A. Claus (1).

On a préparé cet acide en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur le cyanure d'allyle. On obtient ce dernier en chauffant de l'iodure d'allyle, au bain-marie, avec une solution alcoolique de cyanure de potassium. Il se forme de l'iodure de potassium et du cyanure d'allyle. La réaction est terminée lorsqu'une petite portion du liquide alcoolique se mêle à l'eau sans donner de précipité d'iodure d'allyle. Après avoir séparé la liqueur des cristaux d'iodure de potassium, on chasse l'alcool au bain-marie, et l'on fait bouillir le cyanure d'allyle, qui reste, avec une solution alcoolique de potasse. Il se dégage de l'ammoniaque, et il se forme du crotonate de potasse. Après avoir saturé l'excès d'alcali par un courant d'acide carbonique, on sépare la liqueur alcoolique du carbonate de potasse, et on fait cristalliser à plusieurs reprises le crotonate de potasse. En distillant ce sel avec de l'acide sulfurique faible, on obtient l'acide crotonique aqueux sous forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur acide et piquante analogue à celle de l'acide butyrique, mais un peu empyreumatique. Refroidi à 0 degré, ce liquide laisse déposer l'acide crotonique en petits cristaux, qui apparaissent sous le microscope sous forme de tables prismatiques. L'étude des sels de cet acide a conduit l'auteur à la conclusion que l'acide crotonique dérivé du cyanure d'allyle est identique avec l'acide crotonique que MM. Will et Kôrner ont obtenu avec le cyanure d'allyle dérivé de l'acide myronique, et qu'il est identique aussi, selon toute probabilité, avec l'acide extrait du croton tiglion par MM. Pelletier et Caventou, et décrit par M. Schlippe.

Sur le bromure de cyanacétyle et le cyanure de bromacétyle; par M. H. Hübner (2).

On a préparé du bromure d'acétyle en faisant réagir du bro-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 58 (nouvelle série, t. LV); juillet 1864.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 66 (nouvelle série, t. LV); juillet 1864.

mure de phosphore $PhBr^3$ sur de l'acide acétique cristallisable. Le bromure d'acétyle bout à 81 degrés. On l'a enfermé avec du brome dans des tubes scellés qui ont été chauffés de 120 à 140 degrés. Le bromure bromé bout de 149 à 150 degrés. C'est un liquide épais, jaunâtre, très-stable, inattaquable par le sodium, et dont la vapeur attaque énergiquement le liége et le caoutchouc.

On a fait réagir le bromure de bromacétyle sur une quantité équivalente de cyanure d'argent. Pour modérer la réaction, on a ajouté du chloroforme, et, après avoir scellé les tubes, on a chauffé à 100 degrés. Au bout d'une heure, on a épuisé par l'éther bouillant. La liqueur éthérée a laissé déposer deux produits : d'abord de longues aiguilles blanches, peu solubles, puis de grandes tables transparentes et très-solubles. Il est très-facile de séparer ces deux produits, en raison de leur inégale solubilité dans l'alcool ou dans le chloroforme.

Les aiguilles peu solubles peuvent être obtenues sous forme de petits cubes appartenant au système du prisme à base carrée, lorsqu'on les fait cristalliser dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique cristallisable. Elles constituent le bromure de cyanacétyle

$$\text{Ꞓ}^2H^2(\text{Ꞓ}Az)\text{Ꝋ}, Br.$$

Sous l'influence de la potasse, ce bromure donne du bromure de potassium, dégage de l'ammoniaque et donne des acides qui sont, d'après M. Kolbe (1), l'acide cyanacétique et l'acide malonique.

Les cristaux, très-solubles dans l'éther ou le chloroforme, appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique.

Ils constituent le cyanure de bromacétyle

$$\text{Ꞓ}^2H^2Br\text{Ꝋ}, Cy.$$

Ce corps fond de 77 à 79 degrés. Fondu, il se maintient quelquefois liquide à 20 degrés. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'eau. Il se décompose à l'air humide. Lorsqu'on le fait bouillir avec les alcalis, l'eau ou l'alcool, il donne de l'acide cyanhydrique et de l'acide bromacétique ou de l'éther bromacétique.

---

(1) Voir l'article suivant.

Cyanure de valéryle

$\text{€}^5H^9\text{Ѳ}, Cy$.

— On l'a obtenu en faisant réagir le chlorure de valéryle sur le cyanure d'argent à 110 degrés.

Le cyanure de valéryle a été distillé sur le chlorure d'argent formé en même temps. Il bout de 145 à 150 degrés. Au contact de l'eau il se décompose lentement, par l'action de la potasse rapidement en cyanure de potassium et en valérate.

Sur la transformation des acides monocarbonés dans les acides dicarbonés supérieurs; par M. H. Kolbe (1).

Lorsqu'on chauffe l'acide monochloracétique avec une solution aqueuse modérément concentrée de cyanure de potassium, il est aisément décomposé, et donne du chlorure de potassium et de l'acide cyanacétique. La solution soumise à l'ébullition et évaporée avec un excès de potasse, laisse dégager de l'ammoniaque en abondance. Si l'on sursature la liqueur alcaline par l'acide acétique et qu'on agite avec de l'éther, celui-ci se charge d'acide malonique qu'on peut obtenir, par l'évaporation du dissolvant, sous forme de cristaux légèrement colorés en jaune. Après un traitement par le charbon animal, on les obtient en belles tables quadrangulaires transparentes.

L'acide malonique ainsi obtenu est identique avec celui que M. Dessaignes a préparé avec l'acide malique. Sa formation avec l'acide cyanacétique peut être interprétée à l'aide de l'équation suivante :

$$\underbrace{KO, C^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2Az \end{matrix}\right\}[C^2O^2]O}_{\text{Cyanacétate de potasse.}} \text{ (2)} + KO.3HO$$

$$= \underbrace{2KO.(C^2H^2)''\begin{bmatrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \end{bmatrix}O^2}_{\text{Malonate de potasse.}} + AzH^3.$$

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 109; avril 1864.

(2) Dérivé de l'acide acétique $HO,C^2H^3[C^2O^2]O$ que M. Kolbe nomme *monocarboné*, parce qu'il renferme un seul groupe carbonyle $[C^2O^2]$.

L'auteur annonce qu'il est occupé actuellement à convertir l'acide propionique en acide succinique et à obtenir, à l'aide des acides mono ou dicarbonés, les acides tricarbonés tribasiques (renfermant trois groupes carbonyle $[C^2O^2]$).

Ces derniers projets d'expériences ont été réalisés en partie par M. H. Müller, qui a publié dans le même numéro d'avril 1864 du *Journal of the Chemical Society*, où a été insérée la Note de M. Kolbe, un travail intitulé : « Sur un nouveau mode de formation des acides malonique et succinique. » Les deux auteurs ont donc traité simultanément le même sujet, et sont arrivés au même résultat quant à la formation synthétique de l'acide malonique. Le Mémoire de M. Hugo Müller a été communiqué à la Société Chimique de Paris, dans la séance du 26 février 1864, et publié dans le *Bulletin*, nouvelle série, t. I, p. 167.

Sur l'oxaniline; par M. R. Schmidt (1).

L'acide nitrosalicylique est aisément converti, par l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en acide amido-salicylique. Ce dernier cristallise en magnifiques aiguilles, et, comme beaucoup d'autres composés amidés, forme des sels soit avec les bases, soit avec les acides énergiques.

Un des nombreux produits de décomposition de l'acide amido-salicylique est l'oxaniline. Il se forme dans la distillation sèche de l'acide amidé, qu'il convient de mélanger préalablement avec de la pierre ponce. La décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{HO.\left(C^{12}\left\{\begin{matrix}H^4\\ H^2Az\end{matrix}\right\}O^2\right)[C^2O^2]O}_{\text{Acide amido-salicylique.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^{12}H^5O^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az}_{\text{Oxaniline.}} + C^2O^4.$$

On traite le sublimé par de l'alcool légèrement acidulé par l'acide acétique : l'oxaniline reste sous forme d'une masse blanche inodore.

---

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 194; juin 1864.

L'oxaniline, qui représente de l'aniline $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4} \\ H^{2} \end{matrix}\right\}$ Az plus O^2, se dissout dans l'eau chaude et dans l'alcool chaud, et se sépare, par le refroidissement, en cristaux un peu colorés.

La solution aqueuse brunit à l'air et laisse déposer une substance brune amorphe. Cette solution réduit facilement les solutions des métaux nobles, en prenant une teinte d'un violet magnifique. La même coloration est produite par l'acide nitrique.

Une réaction caractéristique est la couleur bleu-indigo foncé que la solution aqueuse d'oxaniline acquiert par son mélange avec un liquide alcalin. Cette coloration disparaît par l'addition d'un acide.

L'oxaniline s'unit aisément aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfurique, etc., pour former des sels solubles et cristallisables. Les solutions de ces sels s'altèrent à l'air lorsqu'elles sont parfaitement neutres; elles sont stables lorsqu'elles sont acides.

Sur le chlorophosphure d'azote et ses produits de décomposition; par MM. Gladstone et Holmes (1).

Pour préparer le chlorosulfure d'azote, découvert par M. Gladstone en 1850, les auteurs emploient le procédé suivant : On mélange intimement le précipité blanc $AzHg^2H^2Cl$ avec du pentachlorure de phosphore, et on chauffe doucement le mélange dans un matras. Une vive réaction s'accomplit et donne naissance à du chlorophosphure d'azote mélangé à de la chlorophosphamide, du chlorure de mercure et du chlorure d'ammonium. Ces deux dernières substances étant extraites à l'aide de l'eau, on fait sécher le résidu et on l'épuise par l'éther, le chloroforme ou le sulfure de carbone. Ces dissolvants l'abandonnent sous forme de cristaux prismatiques appartenant au type du prisme rhomboïdal droit, et possédant une densité de 1,98. Le pouvoir réfringent (puissance réfractive divisée par la densité) de ces cristaux est = 0,316, nombre approché de celui (0,332) qu'on peut déduire du pouvoir réfringent de ses éléments.

(1) *Journal of the Chemical Society* (nouvelle série, t. II, p. 225); juin 1864.

Ces cristaux constituent le chlorophosphure d'azote. Pour l'analyser, on l'a dissous dans l'alcool après l'avoir séché à 100 degrés, et on a traité la solution par de l'ammoniaque aqueuse concentrée.

Il s'est formé du chlorure et du deutazophosphate d'ammonium. On a précipité le chlore de la solution après avoir chassé l'excès d'ammoniaque par l'évaporation. Après avoir séparé l'excès d'argent de la solution filtrée, on a fait bouillir la liqueur pendant quelques heures. L'acide deutazophosphorique s'est converti en acide phosphorique tribasique, qui a été dosé à l'aide des procédés ordinaires. Pour doser l'azote, on a décomposé la solution alcoolique du chlorosulfure par la soude pure, on a fait bouillir la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique et on a précipité l'ammoniaque par le chlorure de platine.

Les analyses qui ont été faites d'après cette méthode, et une détermination de densité de vapeur qui a donné le chiffre 12,21 (moyenne), conduisent les auteurs à adopter, pour le chlorophosphure d'azote, la formule $Ph^3Cl^3Cl^6$, triple de celle qui a été proposée par Laurent pour ce composé.

Acide deutazophosphorique ou pyrophosphodiamidique. — Ce corps résulte de l'action des alcalis ou de l'ammoniaque sur le chlorophosphure d'azote. On l'obtient en plus grande quantité par deux autres procédés : 1° en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide phosphorique anhydre (dans cette réaction, signalée par M. H. Schiff, on obtient une substance blanche soluble dans l'eau et dont la solution renferme de l'acide deutazophosphorique en abondance); 2° en traitant l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac. Si l'on arrête l'opération aussitôt que l'oxychlorure est converti en une substance blanche solide, et qu'on ajoute de l'eau, on obtient une solution qui renferme de l'acide chlorhydrique et de l'acide deutazophosphorique, en partie à l'état de sels ammoniacaux. Neutralisée exactement par l'ammoniaque, cette solution donne avec les sels de zinc, de baryum, d'argent, des précipités de deutazophosphates.

L'acide deutazophosphorique constitue l'acide *pyrophosphodiamidique*

$$Ph^2Az^2H^6\Theta^5 = \left.\begin{matrix} Ph\Theta \\ Ph\Theta \\ H^4 \end{matrix}\right\} \Theta^5 + 2H^3Az - 2H^2\Theta.$$

Il est bibasique. Les équations suivantes représentent ses divers modes de formation :

$$\underbrace{2(Ph^3Az^3Cl^6)}_{\text{Chlorophosphure d'azote.}} + 15H^2\Theta = \underbrace{3(Ph^2Az^2H^6\Theta^5)}_{\text{Acide pyrophosphodiamidique.}} + 12HCl,$$

$$\underbrace{Ph^2\Theta^5}_{\text{Acice phosphorique anhydre.}} + 2AzH^3 = \underbrace{Ph^2Az^2H^6\Theta^5}_{\text{Acide pyrophosphodiamidique.}},$$

$$\underbrace{2PhCl^3\Theta}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}} + 2AzH^3 + 3H^2\Theta = \underbrace{Ph^2Az^2H^6\Theta^5}_{\text{Acide pyrophosphodiamidique.}} + 6HCl.$$

Acide azophosphorique ou pyrophosphamique.

$$Ph^2AzH^5\Theta^6.$$

— Cet acide prend naissance lorsqu'on chauffe une solution d'acide pyrophosphodiamidique. Il se précipite en combinaison avec l'oxyde ferrique ou l'oxyde cuivrique, lorsqu'on chauffe une solution d'un pyrophosphodiamidate alcalin avec une solution acide d'un sel ferrique ou cuivrique. L'azophosphate métallique est insoluble dans la liqueur acide.

L'acide pyrophosphamique représente de l'acide pyrophosphodiamidique, plus 1 molécule d'eau, moins 1 molécule d'ammoniaque

$$\underbrace{Ph^2Az^2H^6\Theta^5}_{\text{Acide pyrophosphodiamidique.}} + H^2\Theta - AzH^3 = \underbrace{Ph^2AzH^5\Theta^6}_{\text{Acide pyrophosphamique.}},$$

ou encore de l'acide pyrophosphorique, plus une molécule d'ammoniaque, moins une molécule d'eau

$$\underbrace{Ph^2H^4\Theta^7}_{\text{Acide pyrophosphorique.}} + AzH^3 - H^2O = \underbrace{Ph^2AzH^5\Theta^6}_{\text{Acide pyrophosphamique.}}.$$

Il est tribasique.

Sur la vapeur anomale du sel ammoniac; par M. C. Than (1).

On sait que M. Pébal et MM. Wanklyn et Robinson ont émis l'opinion que les vapeurs du sel ammoniac, du perchlorure de phosphore et de l'acide sulfurique hydraté étaient des mélanges de vapeurs, formés par les produits de décomposition de ces combinaisons.

Les expériences entreprises par ces chimistes étaient fondées sur une application ingénieuse des lois de la diffusion, et semblent avoir fortifié l'idée des vapeurs anomales émise par plusieurs chimistes distingués. M. H. Deville a élevé des objections contre la justesse de ces conclusions, et a fait connaître une expérience destinée à les combattre. Ayant fait pénétrer dans un espace chauffé à 350 degrés par la vapeur de mercure, des gaz chlorhydrique et ammoniac, il a constaté, à l'aide d'un thermomètre à air, que la température s'est élevée à 394°,5, et en a tiré la conclusion que non-seulement le sel ammoniac ne se décompose pas à 350 degrés, mais encore que ses éléments s'unissent à cette température en dégageant de la chaleur. La vapeur du sel ammoniac représente donc, d'après lui, une vraie combinaison et non un mélange de gaz chlorhydrique et ammoniac.

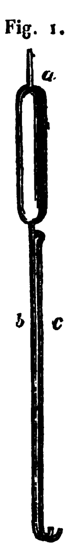
L'auteur a répété l'expérience de M. H. Deville, en prenant la précaution de chauffer d'abord à 350 degrés les deux gaz chlorhydrique et ammoniac, avant de les mélanger. Il s'est assuré que le gaz chlorhydrique se décompose partiellement en présence du mercure bouillant, en dégageant une petite quantité d'hydrogène. Cette circonstance l'a forcé d'adopter la disposition suivante pour faire l'expérience dont il s'agit :

Un tube *a* (*fig.* 1) ayant été rempli de gaz chlorhydrique sec, on a fondu la pointe en *a*. L'extrémité ouverte des deux tubes *b* et *c* a été fermée à l'aide de tubes en caoutchouc, bouchés par des tubes de verre pleins. Le tube, ainsi préparé, a été placé dans un autre tube B (diamètre, 3 centimètres) rempli de mercure, et muni d'une échelle graduée en millimètres (*fig.* 2, p. 470). Les deux tubes ont été disposés verticalement dans une cuve à mercure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 1 (nouvelle série, t. LV); août 1864.

cylindrique et maintenus dans cette position à l'aide de supports

Fig. 1.



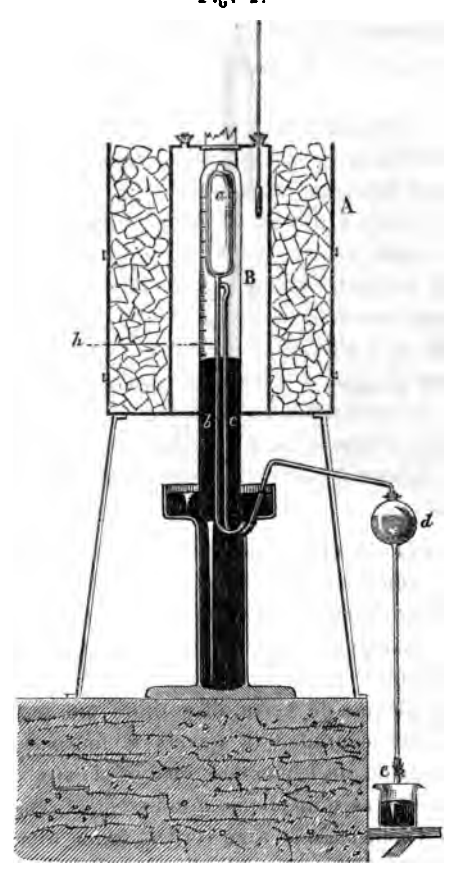
en fer. Ils ont été chauffés dans un bain d'air, à l'aide d'un fourneau de Natanson A, dont ils formaient l'axe en quelque sorte. Les parois cylindriques de ce fourneau sont fendues parallèlement sur deux points opposés et sur toute la hauteur, et les fentes parallèles du cylindre intérieur, qui sert de bain d'air, sont bouchées par des plaques de verre, disposition qui permet de voir les tubes et l'échelle graduée à travers le fourneau. Le tube *b* ayant été débouché sous le mercure, on a mis l'extrémité du tube *c* en communication avec une boule *d* entièrement remplie de mercure, comme l'était aussi le tube vertical soudé à cette boule et dont l'extrémité inférieure était fermée par un robinet à pince *e*.

Les choses étant ainsi disposées, le fourneau a été chauffé de telle sorte que la température du bain d'air se maintînt sensiblement constante entre 350 et 360 degrés. Pendant ce temps on a fait passer dans le tube B, à l'aide d'un gazomètre à mercure, du gaz ammoniac jusqu'à ce que la soudure des tubes *b* et *c* eût dépassé le niveau du mercure. Quant au gaz chlorhydrique, il s'est dilaté et s'est échappé partiellement par le tube *b*.

Pour établir l'égalité de pression entre le gaz acide chlorhy-

drique contenu dans le tube *a* et le gaz ammoniac contenu

Fig. 2.



dans le tube gradué B, on a aspiré le premier gaz dans la boule *d*, en ouvrant avec précaution le robinet *e* jusqu'à ce que le niveau du mercure se fût élevé en *h* dans le tube *b*. A ce moment on a enlevé le tube de caoutchouc en *c*, de telle sorte que le mercure s'est élevé aussi dans la branche *c*. En déplaçant avec précaution le vase intérieur, on a établi le niveau dans les trois tubes; puis, la lecture ayant été faite, on a imprimé au tube *a* un choc assez fort contre les parois du tube B, pour casser le premier

tube. Le gaz chlorhydrique s'est donc mêlé instantanément au gaz ammoniac, et cela sans qu'il en résultât le moindre trouble, preuve qu'aucune trace de sel ammoniac ne s'est déposée à l'état solide. Le niveau du mercure a été observé quelques instants avant et après la fracture du tube. L'échelle a dû être lue de haut en bas.

Avant la fracture	première lecture..................	215mm
	seconde lecture au bout d'une minute..	213mm
Après la fracture	première lecture..................	212mm
	seconde lecture au bout d'une minute.	209mm

Il résulte de cette expérience qu'en mélangeant des gaz chlorhydrique et ammoniac à la température de 350 degrés, il n'y a aucune augmentation de volume si les gaz ont été portés préalablement à cette température, et que, par conséquent, ces gaz se mêlent sans dégagement de chaleur, comme deux gaz inertes, et n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre. On a répété cette expérience entre 330 et 340 degrés. Dans ces conditions, le mercure remonte dans le tube, et l'on aperçoit au bout de quelques minutes un léger dépôt de sel ammoniac, preuve que les gaz peuvent se combiner à une température inférieure à 350 degrés.

L'auteur indique ensuite une expérience par laquelle il prouve que le gaz ammoniac, qui se décompose partiellement au rouge vif en azote et hydrogène, n'éprouve qu'une décomposition insignifiante lorsqu'on le fait passer à travers des tubes incandescents, après l'avoir mêlé avec des gaz indifférents. Ayant fait passer à travers des tubes de porcelaine fortement incandescents du gaz ammoniac et des vapeurs d'eau, du gaz ammoniac et des vapeurs de mercure, il a recueilli les produits sur la cuve à mercure, dans des éprouvettes remplies d'eau. Dans ces expériences il a obtenu les résultats suivants.

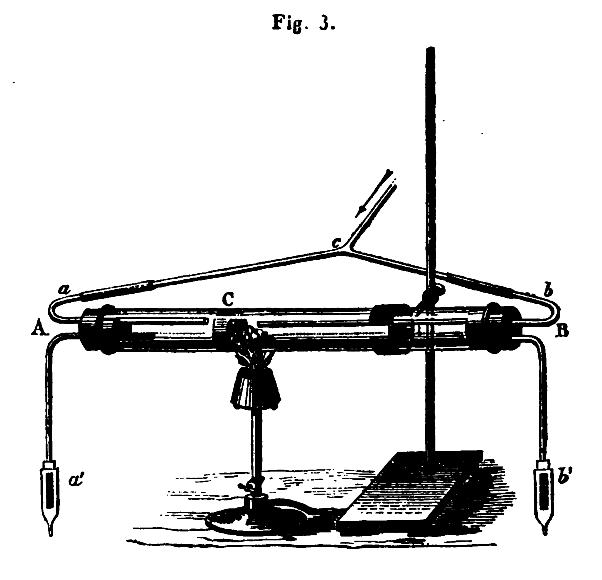
Sur 1000 parties d'ammoniaque, ont été décomposées par la chaleur :

Dans le premier tube (gaz ammoniac pur).....	14,08	parties.
Dans le second tube (gac ammoniac et vapeur d'eau)............................	0,35	—
Dans le troisième tube (gaz ammoniac et vapeur de mercure).........................	0,68	—

On sait que MM. Deville et Troost ont observé que la vapeur de sel ammoniac se maintient intacte à des températures où l'ammoniaque elle-même se décompose, et ont déduit de ce fait cette conclusion que cette vapeur constitue une vraie combinaison chimique. Les expériences qui viennent d'être rapportées semblent infirmer cette conclusion, en montrant qu'un gaz étranger mélangé à l'ammoniaque lui donne de la stabilité, sans qu'on puisse supposer que ce gaz exerce une action chimique.

L'auteur indique ensuite une modification qu'il convient d'apporter à la disposition de l'appareil de M. Pébal pour prouver la dissociation de la vapeur du sel ammoniac. Cette disposition est représentée *fig.* 3. Elle consiste à placer le sel ammoniac

Fig. 3.



dans un tube horizontal où l'on a introduit préalablement un tampon d'amiante C. On fait arriver un courant d'azote sec par le tube *c*, et l'on dispose un papier de tournesol rouge en *a'*, un papier de tournesol bleu en *b'*. En chauffant vivement le sel ammoniac à l'aide d'une lampe à gaz, on voit le changement de couleur du papier se manifester de la manière la plus évidente, au de quelques secondes déjà.

'han rappelle d'ailleurs des expériences de M. Fittig qui

prouvent que le sel ammoniac se dédouble partiellement en ammoniaque et en acide chlorhydrique par l'ébullition de sa solution aqueuse.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées; par M. A. von Œfele (1).

Le monosulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle réagissent très-lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. Mais lorsqu'on chauffe un mélange de quantités équivalentes des deux corps, pendant quelques heures, avec une petite quantité d'eau, dans une cornue à laquelle est adapté un réfrigérant ascendant, le mélange prend une teinte de plus en plus foncée et finit par se solidifier en une masse cristalline. On exprime ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Ils renferment $C^{12}H^{15}S^{2}I$ et résultent de la combinaison de 1 molécule d'iodure d'éthyle et de 1 molécule de sulfure d'éthyle.

Cette combinaison se comporte comme l'iodure d'un radical $(C^{4}H^{5})^{3}S^{2}$, que l'auteur nomme *triéthylsulfine*. L'iodure de triéthylsulfine se forme aussi lorsqu'on distille un mélange d'une solution alcoolique de monosulfure de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle. Le liquide distillé étant mélangé avec de l'eau, il se forme trois couches : la supérieure est du monosulfure d'éthyle, la moyenne est aqueuse, l'inférieure est du sulfure d'éthyle tenant en dissolution de l'iodure d'éthyle. Par le repos il se forme dans cette dernière une cristallisation abondante d'iodure de triéthylsulfine.

Cet iodure se sépare de sa solution aqueuse en lamelles incolores et inodores, qui apparaissent sous le microscope sous forme de prismes rectangulaires. Par des cristallisations répétées il se décompose partiellement en iodure d'éthyle et en sulfure d'éthyle. Il est doué d'une saveur désagréable. Il se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme ; il est insoluble dans l'éther. Il se dédouble, par la chaleur, en donnant du sulfure d'éthyle, en même temps qu'il se sépare de l'iode.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 82 (nouvelle série, t. LVI); octobre 1864.

Lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec une solution aqueuse de nitrate d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent, et il se forme du nitrate d'oxyde de triéthylsulfine.

Hydrate d'oxyde de triéthylsulfine $(C^4H^5)^3S^2,O.HO$. — En décomposant la solution de l'iodure par l'oxyde d'argent, on obtient de l'iodure d'argent et de l'hydrate d'oxyde de triéthylsulfine. On filtre la liqueur bouillante et on l'évapore sous le vide de la machine pneumatique. On obtient ainsi des cristaux qui attirent l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Leur solution est très-alcaline et précipite les sels métalliques comme la potasse. Neutralisée par les acides, elle donne des sels de triéthylsulfine. Le sulfate, le chlorhydrate et l'oxalate sont très-solubles dans l'eau, et cristallisent difficilement; le chloroplatinate

$$(C^4H^5)^3S^2, Cl, PtCl^2,$$

cristallise en magnifiques prismes orangés, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

L'iodure et l'hydrate de triéthylsulfine constituent des combinaisons du soufre tétratomique

$$[S^2]^{IV}\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right.$$

et peuvent être comparés, sous ce rapport, à l'acide sulfureux S^2O^4.

Sur la diéthylsulfane; par M. A. von Œfele (1).

Lorsqu'on traite le monosulfure d'éthyle $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} S^2$ par l'acide nitrique fumant, une réaction très-vive s'accomplit même à froid. Pour faire l'expérience il est convenable de laisser tomber le sulfure d'éthyle goutte à goutte dans l'acide nitrique placé dans une cornue dont le col est incliné en haut. Le dégagement de chaleur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 86 (nouvelle série, *t. LVI*); octobre 1864.

est si considérable, qu'il est inutile de chauffer. Il se forme à peine une trace d'acide sulfurique, et l'on obtient finalement une liqueur acide, laquelle, évaporée au bain-marie, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. On purifie cette substance par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Elle constitue la *diéthylsulfane* $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}[S^2O^4]$. Elle correspond à la diphénylsulfane $\left.\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}[S^2O^4]$ (1), ou sulfobenzide. On peut l'envisager comme de l'acide sulfurique $[S^2O^4]O^2$ dont les équivalents d'oxygène,

(1) L'auteur considère ces corps comme des combinaisons du soufre hexatomique :

Acide sulfurique anhydre.... $\overset{vi}{S}{}^2O^6$.

Diéthylsulfane.............. $\overset{vi}{S}{}^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\O^4\end{matrix}\right.$

Diphénylsulfane............. $\overset{vi}{S}{}^2\left\{\begin{matrix}(C^{12}H^5)^2\\O^4\end{matrix}\right.$.

Il n'est point établi que le soufre soit hexatomique dans l'acide sulfurique

$$SO^3,$$

c'est-à-dire que les six unités d'affinité qui résident dans

$$O^3$$

soient saturées par

$$S.$$

Il est possible, en effet, que les atomes de l'oxygène et du soufre, diatomiques les uns et les autres, forment une chaîne ou plutôt un anneau où chaque atome échange avec son voisin une seule unité, comme le montre la figure suivante * :

```
      O''
     /  \
  ''O    S''
     \  /
      O''
```

Les deux atomes d'oxygène qui sont directement en rapport avec le soufre sont plus fortement unis à cet élément que le troisième. Voilà ce qu'on exprime en disant que l'acide sulfurique est une combinaison de

$$O$$

et de

$$SO^2,$$

* *Voir* A. Wurtz, *Leçons de Philosophie chimique*, p. 187.

situés en dehors du radical, ont été remplacés par des groupes éthyliques

$$[S^2O^4]\left\{\begin{array}{l}C^4H^5.\\C^4H^5.\end{array}\right.$$

La diéthylsulfane se dissout dans 6,4 parties d'eau à 16 degrés. Elle se dissout aisément dans l'alcool et s'en dépose sous forme de tables minces et larges. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit. Ils fondent à 70 degrés, et la masse fondue se solidifie à 50 degrés.

La diéthylsulfane bout à 248 degrés et distille sans altération. L'iode, l'acide iodhydrique, le perchlorure de phosphore, le zinc-éthyle n'exercent aucune action sur ce corps. L'hydrogène naissant le convertit en monosulfure d'éthyle.

Transformation de l'acide aconitique en acide carballylique; par M. Wichelhaus (1).

A l'occasion de ses recherches sur les acides organiques, M. Kekulé a constaté que l'acide aconitique donne par l'action

---

comme l'indique la formule

$$[SO^2]''O.$$

Le troisième atome d'oxygène est en rapport direct avec les deux autres atomes d'oxygène dans chacun desquels il sature une affinité. Ces deux affinités peuvent être saturées aussi par deux groupes éthyliques, ou phényliques, ou par du chlore. On a alors les composés suivants :

Dichlorure de sulfuryle

$$Cl - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - Cl.$$

Diéthylure de sulfuryle

$$C^2H^5 - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - C^2H^5.$$

Diphénylure de sulfuryle

$$C^6H^5 - \overset{''}{O} - \overset{''}{S} - \overset{''}{O} - C^6H^5.$$

(A. W.)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXII, p. 61 (nouvelle série, *t. LVI*); octobre 1864.

de l'hydrogène naissant un acide plus riche en hydrogène. M. Dessaignes a observé le même fait et a donné comme exprimant les résultats de ses analyses les formules

$$C^6H^8O^6 \quad \text{ou} \quad C^6H^{10}O^6.$$

La première formule se confond avec celle d'un acide récemment préparé par M. Maxwell Simpson par la décomposition du cyanure d'allyle par la potasse, et que M. Kekulé a nommé carballylique.

Ce dernier chimiste a émis la supposition que l'acide carballylique était identique avec l'acide hydrogéné dérivant de l'acide aconitique.

Cette supposition a été confirmée par l'expérience.

L'acide formé par l'action de l'amalgame de sodium sur la solution de l'acide aconitique, et qui a été converti d'abord en sel de plomb, puis en sel d'argent, et séparé par l'hydrogène sulfuré, cristallise en prismes groupés, et renferme

$$C^6H^8O^6.$$

Il fond à 157 degrés; son sel d'argent

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O^3 \\ Ag^3 \end{matrix}\right\} O^3$$

est identique avec celui qui a été préparé par M. Maxwell Simpson.

Recherches sur le groupe urique; par M. Adolphe Bæyer (1).

M. A. Bæyer vient de publier sur le groupe urique un ensemble de recherches remarquables dont nous allons indiquer brièvement les résultats.

Il consacre un premier Mémoire à la description de l'acide pseudo-urique et de divers dérivés de l'acide dialurique.

Acide pseudo-urique. — Pour obtenir cet acide qui ne diffère de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 1 et 199; t. CXXX, p. 129, et t. CXXXI, p. 291.

l'acide urique que par 1 équivalent d'eau qu'il renferme en plus, on fait bouillir de l'uramile avec une solution concentrée de cyanate de potasse. Les éléments des deux corps s'ajoutent, et l'on obtient une poudre cristalline jaune qui constitue le pseudo-urate de potasse.

$$\underbrace{Az^3C^4O^3H^3}_{\text{Uramile.}}(1) + \underbrace{AzCOK}_{\text{Cyanate de potassium.}} = \underbrace{Az^4C^5O^4KH^5}_{\text{Pseudo-urate de potassium.}}.$$

On obtient l'acide pseudo-urique $Az^4C^5O^4H^6$ en dissolvant le sel de potasse dans la potasse, et précipitant par l'acide chlorhydrique. Le nouvel acide se dépose sous forme d'une poudre blanche formée par de petits prismes. Il est sans saveur, peu soluble dans l'eau, inattaquable par les agents de réduction. Les corps oxydants le convertissent en alloxane et en urée :

$$Az^4C^5O^4H^6 + O = \underbrace{Az^2C^4O^4H^2}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{Az^2COH^4}_{\text{Urée.}}.$$

Soumis à l'action du peroxyde de plomb, l'acide pseudo-urique ne donne pas d'allantoïne. Il est monobasique. Les pseudo-urates sont assez solubles dans l'eau, et cristallisables. Chauffés au rouge, ils fondent et donnent des cyanures.

Acide hydurilique $Az^4C^8O^6H^6$. — Cet acide a été découvert par M. Schlieper. C'est un produit de dédoublement de l'acide dialurique. Pour préparer ce dernier, on commence par convertir l'acide urique en alloxane, selon le procédé de M. Schlieper, en délayant cet acide dans l'acide chlorhydrique et en ajoutant du chlorate de potasse par petites portions, jusqu'à ce que l'acide urique ait presque entièrement disparu. On dissout ensuite la bouillie d'alloxane dans une petite quantité d'eau tiède; on filtre et on décolore par le charbon animal. D'autre part, on dissout dans un grand excès d'acide chlorhydrique un poids d'étain égal à celui de l'acide urique employé, on verse la solution chaude en une fois dans la solution d'alloxane, et on ajoute assez d'acide chlorhydrique concentré pour obtenir 4 litres de liquide pour

(1) $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

500 grammes d'acide urique. Au bout de vingt-quatre heures, l'acide dialurique s'est séparé sous forme de prismes courts quadrangulaires et un peu jaunâtres. Pour réussir dans cette préparation, il est nécessaire de mélanger les liqueurs chaudes, et d'employer un grand excès d'acide chlorhydrique.

Pour convertir l'acide dialurique en acide hydurilique, on introduit 9 parties du premier acide, parfaitement desséché, dans un ballon spacieux, on ajoute 5 parties de glycérine préalablement chauffée à 160 degrés, et l'on maintient le mélange à 140 ou 150 degrés dans un bain d'huile. Il se dégage de l'acide carbonique.

Lorsque la masse est devenue solide, on chauffe pendant quelques instants à 160 degrés, puis on laisse refroidir et l'on enlève la glycérine, par des lavages à l'eau chaude.

Il reste de l'hydurilate d'ammoniaque.

Cette réaction, où la glycérine joue le rôle de dissolvant, est représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{5Az^2C^4O^4H^4}_{\text{Acide dialurique.}} = \underbrace{2Az^4C^8O^6(AzH^4)H^5}_{\text{Hydurilate d'ammoniaque.}} + 3CO^2 + \underbrace{CH^2O^2}_{\text{Acide formique.}}.$$

Pour obtenir l'acide hydurilique, on décompose le sel ammoniacal, dissous dans l'ammoniaque et en solution bouillante, par le sulfate de cuivre. Il se dépose de l'hydurilate de cuivre qu'on décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide hydurilique se sépare à l'état cristallin. On le lave à l'acide chlorhydrique faible, et on le dessèche.

Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante qui le laisse déposer en petits prismes quadrangulaires renfermant 4 Aq. L'acide chlorhydrique le précipite de sa solution aqueuse chaude, en une poudre blanche formée par de petites tables rhomboïdales qui renferment seulement 2 molécules d'eau de cristallisation.

L'acide hydurilique n'est pas altéré par les substances réductrices. Les corps oxydants le décomposent facilement en donnant différents produits. Il supporte une température assez élevée sans se décomposer. La potasse fondante le décompose lentement en formant de l'acide oxalique. Il constitue un acide bibasique éner-

gique. Sa réaction caractéristique est la couleur verte magnifique qui se produit lorsqu'on mélange sa solution ou la solution de ses sels avec le perchlorure de fer. Cette couleur est détruite lorsqu'on ajoute des alcalis ou des acides en excès; par l'action de la chaleur elle passe au rouge.

L'auteur décrit un grand nombre d'hydurilates à 1 ou 2 équivalents de métal.

La transformation de l'acide dialurique en acide hydurilique est en relation avec la transformation du premier acide en allantoïne.

L'allantoïne se convertit en alloxantine en fixant de l'oxygène; c'est en perdant de l'oxygène qu'il se transforme en acide hydurilique.

$$\underbrace{2\,Az^2C^4O^4H^4}_{\text{Acide dialurique.}} - O = \underbrace{Az^4C^8O^6H^6}_{\text{Acide hydurilique.}} + H^2O,$$

$$\underbrace{2\,Az^2C^4O^4H^4}_{\text{Acide dialurique.}} + O = \underbrace{Az^4C^8O^8H^6}_{\text{Allantoïne.}} + H^2O.$$

La constitution des deux corps paraît être analogue.

En effet, de même que l'alloxantine se dédouble facilement en alloxane et en acide dialurique, de même l'acide hydurilique se dédouble sous l'influence de réactifs oxydants énergiques en deux groupes qui ne renferment que la moitié de l'azote et du carbone. On peut donc décomposer la formule de l'acide hydurilique en deux termes, comme on est autorisé à le faire pour l'alloxantine.

$$\underbrace{Az^4C^8O^8H^6}_{\text{Alloxantine.}} = \underbrace{Az^2C^4O^4H^2}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{Az^2C^4O^4H^4}_{\text{Acide dialurique.}},$$

$$\underbrace{Az^4C^8O^6H^6}_{\text{Acide hydurilique.}} = Az^2C^4O^3H^2 + Az^2C^4O^3H^4.$$

En traitant l'acide hydurilique par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on obtient un produit de substitution, l'acide *bichlorohydurilique* $Az^4C^8O^6Cl^2H^4$.

Action de l'acide nitrique sur l'acide hydurilique. — Lorsqu'on dissout l'acide hydurilique dans l'acide nitrique fumant, il se sépare, au bout de quelque temps, de l'alloxane pure. Mais lorsqu'on fait agir sur l'acide hydurilique de l'acide nitrique ordinaire, il se forme, indépendamment de l'alloxane, trois autres substances qui se succèdent dans l'ordre suivant :

Acide violurique...	$Az^3C^4O^4H^3$.
Violantine........	$Az^6C^8O^9H^6$.
Acide dilituríque...	$Az^3C^4O^5H^3$.

L'acide violurique prend naissance lorsqu'on arrose l'acide hydurilique avec de l'acide azotique d'une densité de 1,2. Le meilleur moyen pour le préparer consiste à délayer l'acide hydurilique dans l'eau, et à ajouter à la bouillie une solution de nitrite de potasse. On chauffe ensuite la liqueur au bain-marie, et on ajoute alternativement de l'acide acétique et du nitrite de potasse. Il se sépare du violurate de potasse en magnifiques lamelles violettes. On transforme ce sel en violurate de baryte insoluble qu'on décompose exactement par l'acide sulfurique. On concentre la solution de l'acide à 60 ou 70 degrés.

L'acide violurique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{Az^4C^8O^6H^6}_{\text{Acide hydurilique.}} + AzO^3H = \underbrace{Az^3C^4O^4H^3}_{\text{Acide violurique.}} + \underbrace{Az^2C^4O^4H^2}_{\text{Alloxane.}} + H^2O.$$

Il cristallise en octaèdres rhomboïdanx solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les cristaux renferment 2 Aq. qu'ils perdent à 100 degrés. Cet acide est monobasique. La plupart de ses sels sont solubles et cristallisables. Les cristaux offrent des nuances variées et magnifiques de bleu, de violet et de pourpre.

L'acide violurique se comporte comme un corps nitrogéné. Lorsqu'on le chauffe, il dégage des vapeurs nitreuses. Avec le chlorure de chaux, il donne de la chloropicrine. Lorsqu'on ajoute du brome à une solution concentrée d'acide violurique, il se forme du bromure d'alloxane et il se dégage des vapeurs nitreuses. L'équation suivante représente cette réaction :

$$\underbrace{Az^2C^4O^3H^2(AzO)}_{\text{Acide violurique.}} + Br^4 = \underbrace{Az^2C^4O^3H^2Br^2}_{\text{Bromure d'alloxane.}} + AzOBr + BrH.$$

Le bromure AzOBr se décompose, en présence de l'eau, en acide bromhydrique et en vapeur nitreuse.

D'après cela, l'acide violurique constitue un dérivé nitreux de l'acide $Az^2C^4O^3H^4$ que l'auteur a nommé *barbiturique*. Ce serait l'acide nitrosobarbiturique. L'acide dilituriqne se forme par une simple fixation d'oxygène sur le groupe nitreux de l'acide violurique. Il existe donc entre les trois acides des relations très-simples qui sont exprimées par les formules suivantes :

Acide barbiturique .... $Az^2C^4O^3H^4$.
Acide violurique (acide nitrosobarbiturique). $Az^2C^4O^3H^3(AzO)$.
Acide diliturique (acide nitrobarbiturique). $Az^2C^4O^3H^3(AzO^2)$.

Les agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, l'acide iodhydrique, convertissent l'acide violurique en uramile, qui n'est autre chose que l'acide amidobarbiturique.

Uramile...... $Az^2C^4O^3H^3(AzH^2)$.

Enfin, lorsqu'on chauffe l'acide violurique avec le sulfite d'ammoniaque, on obtient du thionurate d'ammoniaque. L'acide thionurique constitue en quelque sorte un produit intermédiaire entre l'acide violurique et l'uramile :

Acide thionurique.... $Az^2C^4O^3H^3(AzSO^2) + H^2O$.

Acide diliturique $Az^3C^4O^5H^3$. — On obtient cet acide en chauffant l'acide hydurilique avec de l'acide azotique ordinaire, jusqu'à ce qu'une petite portion de la liqueur donne avec l'ammoniaque un précipité blanc. Par le refroidissement la liqueur se prend en une masse de cristaux qui constituent l'acide diliturique. On le purifie par une nouvelle cristallisation.

$$\underbrace{Az^4C^8O^6H^6}_{\text{Acide diliturique.}} + 2\,AzO^3H$$

$$= \underbrace{Az^3C^4O^5H^3}_{\text{Acide diliturique.}} + \underbrace{Az^2C^4O^4H^2}_{\text{Alloxane.}} + AzO^2H + H^2O.$$

L'acide diliturique cristallise en lamelles ou en prismes à base carrée, incolores, efflorescents. Ces cristaux renferment 6 Aq.

Ils se dissolvent abondamment dans l'eau chaude en communiquant à celle-ci une couleur jaune intense.

Ils sont peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

L'acide dilitarique est tribasique, mais possède une grande tendance à former des sels acides avec un seul équivalent de métal. Il est caractérisé par la coloration jaune qu'il développe en se dissolvant dans l'eau ou dans la potasse faible. Un autre caractère important est le précipité blanc qu'il donne avec les sels ammoniacaux.

Traité par le brome, il donne du bromure d'alloxane, comme l'acide violurique. Sous l'influence des agents réducteurs, il se convertit, comme ce dernier acide, en uramile.

Violantine $Az^6C^8O^9H^6$. — Ce corps constitue une combinaison d'acide dilitarique et d'acide violurique; il se forme lorsqu'on mélange des solutions chaudes et concentrées des deux acides.

$$\underbrace{Az^3C^4O^4H^3}_{\text{Ac. violurique.}} + \underbrace{Az^3C^4O^5H^3}_{\text{Ac. dilitarique.}} = \underbrace{Az^6C^8O^9H^6}_{\text{Violantine.}}$$

Il existe donc entre ces trois corps les mêmes relations qu'entre l'alloxane, l'alloxantine et l'acide dialurique.

Alloxane	$Az^2C^4O^4H^2$.
Alloxantine	$Az^2C^4O^4H^2 + Az^2C^4O^4H^4$.
Acide dialurique	$Az^2C^4O^4H^4$.
Acide dilitarique....	$Az^3C^4O^5H^3$.
Violantine	$Az^3C^4O^5H^3 + Az^3C^4O^4H^3$.
Acide violantique....	$Az^3C^4O^4H^3$.

La violantine, qu'on peut préparer directement en chauffant au bain-marie l'acide hydurilique avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,2, se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre. Elle est peu stable et se décompose par l'eau en acides violurique et dilitarique. On peut la faire cristalliser dans l'acide acétique concentré et chaud. L'ammoniaque la colore en bleu.

Bromure d'alloxane $Az^2C^4O^3Br^2H^2$. — On a déjà indiqué la formation de ce corps par l'action du brome sur l'acide violurique ou dilitarique.

Il cristallise en prismes ou en tables carrées d'un grand éclat. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout aisément dans les alcalis. Lorsqu'on chauffe la solution, il se dégage du bromoforme, et il se précipite une poudre cristalline qui constitue le sel ammoniacal de l'acide bromobarbiturique,

$$\underbrace{2Az^2C^4O^3Br^2H^2 + 3H^2O}_{\text{Bromure d'alloxane.}}$$

$$= \underbrace{Az^2C^4O^3H^2(AzH^4)Br}_{\text{Bromobartiturate d'ammoniaque.}} + CHBr^3 + AzH^3 + 3CO^2.$$

Il existe une relation simple entre le bromure d'alloxane et l'alloxane.

La formule primitive de l'alloxane, telle que l'avaient adoptée MM. Liebig et Wœhler, est

$$Az^2C^4O^5H^4 = Az^2C^4O^4H^2 + H^2O.$$

Ce n'est qu'à 150 ou 160 degrés que ce corps perd H^2O, et l'on peut bien admettre que l'alloxane ainsi desséchée constitue un anhydride. Or, en comparant les formules

Alloxane.............	$Az^2C^4O^3(HO)(HO)H^2$,
Bromure d'alloxane....	$Az^2C^4O^3BrBrH^2$,

on remarque que dans la dernière Br^2 remplace $2(HO)$ contenus dans l'alloxane.

On constate, entre l'acide barbiturique, l'acide dialurique et l'alloxane, la même relation qu'entre les acides succinique, malique, tartrique.

Acide barbiturique.......	$Az^2C^4O^3H^4$.
Acide dialurique.........	$Az^2C^4O^3(HO)H^3$.
Alloxane..........	$Az^2C^4O^3(HO)^2H^2$.
Acide succinique.........	$C^4O^4H^6$.
Acide malique...........	$C^4O^4(HO)H^5$.
Acide tartrique..........	$C^4O^4(HO)^2H^4$.

L'uramile est, comme nous l'avons vu, l'acide amidobarbitu-

rique

$$Az^2C^4O^3H^3(AzH^2)'.$$

Lorsqu'on la traite par les vapeurs cyaniques, celles-ci s'ajoutent au groupe amidogène, et il se forme de l'acide pseudo-urique, c'est-à-dire une combinaison d'urée et d'acide barbiturique :

$$\underbrace{Az^2C^4O^3H^3(AzH^2, CyHO)'}_{\text{Acide pseudo-urique.}}.$$

L'acide urique lui-même est le dérivé correspondant de la cyanamide

$$Az^2C^4O^3H^3(AzCyH)'.$$

En terminant, l'auteur réunit dans le tableau suivant les dérivés les plus importants de l'acide urique appartenant au groupe de l'alloxane :

Acide barbiturique.........	$Az^2C^4O^3H^4$.
Acide bromobarbiturique ...	$Az^2C^4O^3BrH^3$.
Acide bibromobarbiturique..	$Az^2C^4O^3Br^2H^2$.
Acide dialurique..........	$Az^2C^4O^3(HO)H^3$.
Alloxane..................	$Az^2C^4O^3(HO)^2H^2$.
Acide violurique..........	$Az^2C^4O^3(AzO)H^3$.
Acide dilituriqne..........	$Az^2C^4O^3(AzO^2)H^3$.
Uramile...................	$Az^2C^4O^3(AzH^2)H^3$.
Acide pseudo-urique........	$Az^2C^4O^3(AzH^2, CAzHO)H^3$.
Acide urique..............	$Az^2C^4O^3(AzCAzH)H^3$.

A ces corps il faut ajouter les trois alloxantines

$$\underbrace{Az^2C^4O^3(HO)^2H^2}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{Az^2C^4O^3(HO)H^3}_{\text{Acide dialurique.}} - 2H^2O = \underbrace{Az^4C^8O^7H^4}_{\text{Alloxantine.}},$$

$$\underbrace{Az^2C^4O^3(HO)H^3}_{\text{Acide dialurique.}} + \underbrace{Az^2C^4O^3H^4}_{\text{Ac. barbiturique.}} - H^2O = \underbrace{Az^4C^8O^6H^6}_{\text{Acide hydurilique.}},$$

$$\underbrace{Az^2C^4O^3(AzO)H^3}_{\text{Acide violurique.}} + \underbrace{Az^2C^4O^3(AzO^2)H^3}_{\text{Acide diliturique.}} = \underbrace{Az^6C^8O^9H^6}_{\text{Violantine.}}.$$

(La suite au prochain numéro.)

(La suite au prochain numéro.)

Nouveau cas d'éthérification; par M. A. Wanklyn (1).

Il y a quelques années, MM. Frankland et Wanklyn ont montré que l'iodure d'éthyle, chauffé avec de l'eau à 150 degrés, donne de l'acide iodhydrique et de l'éther. Une réaction semblable s'accomplit à 100 degrés lorsqu'on chauffe la rosaniline avec l'iodure d'éthyle et l'alcool. Il se forme de l'iodure d'éthyl-rosaniline (violet Hofmann) et de l'éther ordinaire. On peut expliquer la réaction de la manière suivante :

Des trois molécules d'acide iodhydrique qui résultent de la réaction de trois molécules d'iodure d'éthyle sur une molécule de rosaniline, l'une sature l'éthyl-rosaniline et les deux autres réagissent sur l'alcool,

$$2HI + 2C^2H^6O = 2HI + H^2O + (C^2H^5)^2O;$$

ou encore, on peut supposer que la production de l'éther a lieu directement,

$$C^2H^5I + C^2H^6O = HI + (C^2H^5)^2O.$$

Sur l'isomérie des aldéhydes avec les oxydes des radicaux des alcools diatomiques; par M. L. Carius (2).

Lorsqu'on chauffe le bromure d'éthylène avec de l'eau à 150 ou 160 degrés, dans des tubes scellés, il se forme de l'acide bromhydrique et de l'aldéhyde qui se convertit en partie en une substance résineuse,

$$C^2H^4Br^2 + H^2O = C^2H^4O + 2HBr.$$

Pour séparer l'aldéhyde de la liqueur aqueuse et acide, on agite celle-ci avec de l'éther, on distille et on dirige dans la li-

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 367; octobre 1864.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 172 (nouvelle série, t. LV); août 1864.

queur éthérée un courant de gaz ammoniac : l'aldéhyde se sépare à l'état de cristaux d'aldéhyde-ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe du bromure d'éthyle avec deux à trois fois son volume d'alcool absolu, pendant plusieurs heures, de 150 à 170 degrés, le liquide se sépare, après le refroidissement, en deux couches : la supérieure est une solution aqueuse d'alcool, d'aldéhyde et de quelques traces d'acide bromhydrique; l'inférieure est un mélange de bromure d'éthyle, d'aldéhyde, d'éther et d'alcool :

$$1^{\circ} \qquad \mathrm{C^2H^4Br^2} + 2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right]$$
$$= 2\,\mathrm{BrH} + \mathrm{C^2H^4}\Theta + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right\}\Theta,$$

$$2^{\circ} \qquad \mathrm{BrH} + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{C^2H^5Br} + \mathrm{H^2}\Theta.$$

Ainsi que M. Geuther l'a déjà indiqué, il se forme de l'acétal, lorsqu'on chauffe le bromure d'éthylène avec un excès d'alcool. Une partie de l'aldéhyde formée se convertit alors en acétal,

$$\mathrm{C^2H^4}\Theta + 2\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\right] = \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4}\\ (\mathrm{C^2H^5})^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + \mathrm{H^2}\Theta.$$

Enfin le bromure d'éthylidène, que MM. Wurtz et Frapolli ont obtenu en décomposant l'aldéhyde par le perbromure de phosphore, se convertit en son isomère, le bromure d'éthylène, lorsqu'on le chauffe. Pour opérer cette transformation, on chauffe à 180 degrés, dans des tubes scellés, le mélange de bromure d'éthylidène et d'oxychlorure de phosphore, tel qu'on l'obtient en dirigeant des vapeurs d'aldéhyde dans du perbromure de phosphore refroidi. En ajoutant de l'eau au mélange après le refroidissement, et en lavant à la potasse faible ce qui reste après la décomposition de l'oxybromure, on obtient un liquide bouillant de 125 à 130 degrés, et qui présente la composition et les propriétés du bromure d'éthylène, à cela près qu'il ne se solidifie pas à — 5 degrés.

Sur les combinaisons des ammoniums métalliques; par M. W. Weyl (1).

L'auteur a réussi à combiner l'ammoniaque et l'oxyde de mercure à une basse température et sous forte pression, et à obtenir ainsi une base ammonio-mercurique renfermant 4 équivalents de mercure et 1 équivalent d'ammoniaque, et analogue à la base ammonio-mercurique découverte par M. Millon. Préparée à l'abri de la lumière, cette base offre la couleur jaune de l'oxyde de mercure. Elle se décompose à la lumière avec élimination de mercure. Exposée à l'air elle en attire rapidement l'acide carbonique, mais perd aussi de l'ammoniaque.

Chauffée brusquement sur la lame de platine, elle brunit, puis détone avec violence. En chauffant cette base à 100 degrés, dans un courant de gaz ammoniac sec, on parvient à lui enlever 3 équivalents d'eau et à la convertir en *oxyde de tétramercurammonium*

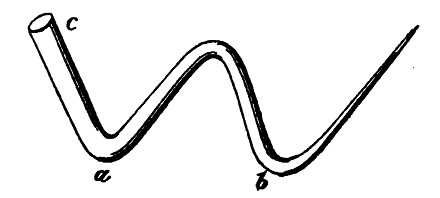
$$AzHg^4O.$$

Ce dernier constitue un corps brun qui se décompose à la lumière et dégage de l'ammoniaque au contact de l'air humide. Il possède une grande tendance à se décomposer avec explosion. On réussit à le décomposer lentement, après l'avoir mélangé avec une grande quantité d'oxyde de cuivre. On parvient ainsi à démontrer l'absence de l'hydrógène dans la combinaison. Celle-ci possède les propriétés d'une base. Lorsqu'on la traite par une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, elle se combine avec cet acide, en augmentant de volume, mais sans changer d'aspect. Le produit de la combinaison est insoluble dans l'acide nitrique étendu, soluble dans l'acide chlorhydrique. Soumis à l'ébullition avec de la potasse ou avec du chlorure de potassium, il dégage de l'ammoniaque. Il constitue le chlorure de tétramercurammonium $AzHg^4Cl$. Chauffé sur la lame de platine, il fait explosion comme l'oxyde, mais non avec la même violence.

---

(1) *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, t. CXXI, p. 601, 1864, n° 4.

En terminant, l'auteur décrit une belle expérience relative à la combinaison de l'ammoniaque avec le potassium, et qui constitue un ammonium métallique $Az\begin{cases}H\\H\\H\\K\end{cases}$ (1). Il a obtenu cette combinaison en faisant réagir l'ammoniaque sur le potassium sous pression. Pour cela il a introduit dans la branche *b* d'un tube de Faraday des morceaux de potassium, puis dans la branche *a*



du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac; puis il a fermé à la lampe l'extrémité *c* et a plongé le coude renfermant le chlorure d'argent dans un bain de chlorure de calcium. En élevant peu à peu la température de ce dernier jusqu'au point d'ébullition, il a vu se gonfler les morceaux de potassium, de petits globules brillants sortir de la masse du métal, le couvrir tout entier, prendre enfin une teinte bronzée, en même temps que le tout se liquéfiait. La formation de ce métal liquide donne lieu à un dégagement de chaleur. Il convient donc de plonger dans de l'eau froide la branche qui renferme le potassium. Le nouveau corps recouvre en partie la paroi intérieure du tube, tandis qu'une autre partie se rassemble au fond du coude sous forme d'un liquide mobile. Celui-ci est opaque. Sous l'incidence perpendiculaire, il montre un éclat métallique et une couleur rouge de cuivre foncé, quelquefois pourpre. Sous des incidences très-obli-

---

(1) Ou plutôt $\left[Az\begin{cases}H\\H\\H\\K\end{cases}\right]^2$ analogue à K^2.

ques, il offre la couleur du laiton, avec une teinte verdâtre. La réaction terminée, si on laisse refroidir le coude qui renferme le chlorure d'argent, la combinaison de potassium et d'ammoniaque se résout de nouveau en ses éléments constitutifs, et cette décomposition est terminée dans l'espace d'un jour.

Le sodium se comporte comme le potassium sous l'influence du gaz ammoniac comprimé. Les ammoniums métalliques AzH^3K et AzH^3Na peuvent s'amalgamer avec le mercure. Les amalgames constituent une masse homogène, présentant l'éclat métallique et la couleur rougeâtre d'un bronze riche en cuivre, là où ils revêtent la paroi intérieure du tube.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET.

ANNALES DE POGGENDORFF.—Cinquième numéro de 1864.

De l'influence exercée sur le coefficient de capillarité par la composition chimique et par la forme de la paroi solide; par M. Wilhelmy (p. **1-18**).

M. Wilhelmy appelle *coefficient de capillarité* (*voyez* le cahier d'avril de ces *Annales*) le rapport du poids du liquide soulevé par une paroi solide (exprimé en grammes), à la longueur de la ligne de contact (exprimée en millimètres). Des expériences sur l'alcool l'ont conduit à admettre que ce coefficient de capillarité dépend non-seulement de la nature chimique de la paroi solide, mais encore de sa courbure. Le présent travail a eu pour objet de généraliser ce résultat en étendant les expériences à de nouveaux liquides, l'alcool amylique et l'acide butyrique. Les corps solides employés ont été des plaques de verre, d'argent, de laiton, de platine, de zinc, d'aluminium et de cuivre, et des cylindres de zinc, de laiton et d'aluminium de divers diamètres. Le coefficient de capillarité a toujours paru diminuer avec le diamètre des cylindres.

Ce résultat, contraire à toutes les théories de la capillarité, exigerait, pour être admis, que l'on fût assuré que la différence du genre de travail nécessaire pour obtenir des cylindres métalliques de diamètres différents n'est accompagnée d'aucune différence d'état *physique*.

De l'influence de la température sur la conductibilité électrique des alliages; par MM. Matthiessen et Vogt (p. **19-79**).

Les expériences très-nombreuses et très-variées contenues dans

ce travail ne sont pas susceptibles d'analyse. Elles s'accordent toutes à montrer que la conductibilité des alliages diminue par l'élévation de température. Quelques alliages de bismuth paraissent seuls faire exception, mais il y a lieu de penser que l'élévation de température produit dans ces alliages des changements moléculaires permanents. Les auteurs se proposent de revenir sur ce point.

Théorie mathématique des points de glissement des courants électriques; par M. Most (p. 79-99).

On a appelé points de glissement d'un courant électrique (en allemand *Gleitstellen*) les points où deux conducteurs faisant partie d'un même circuit glissent l'un sur l'autre. La théorie des effets d'induction résultant de ce glissement a été, il y a plusieurs années, l'objet d'une controverse importante entre M. Neumann et M. Wilhelm Weber. M. Most revient aujourd'hui sur le même sujet, et montre ce qu'il est resté d'insuffisant dans les travaux de ces deux célèbres physiciens; il serait d'ailleurs impossible de donner une idée plus précise de son travail sans traiter *in extenso* toute la question.

Sur les états d'agrégation des corps simples; par M. Kremers (p. 99-107).

Suite à des spéculations théoriques qui n'ont pas été analysées dans ces *Annales*.

Sur un halo solaire observé en Russie par M. Korsakoff à la surface de la neige; par M. Listing (p. 161-167).

M. Listing prend occasion d'un halo observé à la surface de la neige récemment tombée sur une surface d'eau congelée, pour faire remarquer que, dans la théorie des halos et des phénomènes connexes, on n'a pas jusqu'ici tenu compte des propriétés biréfringentes de la glace. Suivant lui, la superposition des rayons ordinaires et extraordinaires expliquerait quelques particularités de ces apparences, par exemple la faiblesse de la couleur verte qu'on y peut remarquer habituellement.

Sur la manière d'obtenir un accord complet entre les données des divers appareils spectroscopiques; par M. Steinheil (p. 167-170).

M. Steinheil fait remarquer que pour ramener à un type commun toutes les observations spectroscopiques, pour les réduire par exemple à l'échelle du spectroscope de Bunsen, il suffit de comparer les observations relatives aux huit raies de Fraunhofer, A, B, C, D, E, F, G, H, et de faire ensuite usage, soit des méthodes ordinaires d'interpolation, soit d'une construction graphique.

Sur les indices de réfraction de l'eau; par M. Van der Willigen (p. 191-192).

Au moyen d'un spectromètre de Meyerstein, M. Van der Willigen a déterminé pour les indices de réfraction de l'eau les séries suivantes des valeurs :

ıp.	A	*a*	B	C	D	E	*b*	F	$\bar{G}$	G	$\bar{H}$	H
27	1,3288	1,3297	1,3303	1,3310	1,3328	1,3350	1,3354	1,3370	1,3388	1,3405	1,3422	1,3434
58	1,3292	1,3300	1,3306	1,3314	1,3333	1,3355	1,3359	1,3374	1,3392	1,3408	1,3425	1,3436

$\bar{G}$ et $\bar{H}$ désignent deux raies intermédiaires à F et G, et à G et H. Fraunhofer avait trouvé pour la température de 18°,75 :

B	C	D	E	F	G	H
1,3310	1,3317	1,3336	1,3359	1,3378	1,3413	1,3442

c'est-à-dire des nombres plus forts que ceux qui, suivant M. Van der Willigen conviendraient à la température 16°,58. M. Van der Willigen pense que Fraunhofer ne s'est pas servi d'eau complétement pure.

Sixième numéro.

Sur les différences électriques des métaux à diverses températures; par M. Avenarius (p. 193-214).

M. Avenarius avait déduit d'une série d'expériences sur les courants thermo-électriques, que la différence des tensions élec-

triques de deux métaux en contact pouvait se représenter par une fonction du second degré de la température

$$E = a + bt + ct^2.$$

L'objet de son nouveau travail est de vérifier cette formule par des mesures directes des tensions électriques, effectuées au moyen de l'électromètre condensateur.

Sur les courants induits par les aimants dans un disque conducteur animé d'un mouvement de rotation; par M. Jochmann (p. 214-238).

On sait que M. Matteucci a déterminé la forme des courbes d'égale tension ou d'égal potentiel à la surface d'un disque métallique tournant au voisinage d'un aimant, et qu'il a cru pouvoir en déduire la forme des courants dont le disque est le siége, en admettant que la direction de ces courants est partout normale à celle des courbes d'égale tension. M. Jochmann fait remarquer que ce mode de raisonnement, parfaitement exact lorsqu'on l'applique à une plaque conductrice immobile communiquant par deux électrodes avec les pôles d'une pile, n'est plus légitime lorsqu'on l'applique au disque tournant étudié par M. Matteucci. Dans le premier cas, la seule force qui tende à mettre l'électricité en mouvement en un point quelconque du disque est la résultante des actions de l'électricité libre, et on en conclut aisément que la direction du flux d'électricité maximum, c'est-à-dire du courant électrique, est partout normale aux courbes (ou plus exactement aux surfaces) d'égal potentiel. Dans le cas du disque tournant, au contraire, trois forces distinctes agissent sur l'électricité à l'intérieur du disque, savoir : 1° la résultante des actions de l'électricité libre; 2° l'action inductrice directe de l'aimant extérieur; 3° la résultante des actions inductrices provenant de ce que la matière du disque est mobile, tandis que le système des courants demeure fixe dans l'espace. Le problème est donc beaucoup moins simple qu'on ne l'avait en général pensé, et il semble même que l'expérience soit impuissante à en donner la solution.

M. Jochmann s'est en conséquence proposé d'examiner la

question au point de vue théorique, en partant des principes de M. Wilhelm Weber, qui ont conduit, comme on sait, M. Kirchhoff à de si importants résultats dans le cas des conducteurs immobiles. Il n'a pu traiter le problème qu'en supposant la vitesse de rotation du disque assez petite pour négliger la troisième des forces électromotrices qu'on vient de mentionner, qu'on pourrait appeler l'action inductrice du disque sur lui-même. Il a déterminé séparément la forme des courbes d'égal potentiel et celle des courants électriques, qui ne sont pas en général normaux à ces courbes. Dans le cas où un disque circulaire est soumis à l'action de deux pôles magnétiques égaux de nom contraire, la forme assignée par la théorie aux courbes d'égale tension est précisément celle des courbes que M. Matteucci a déterminées par l'expérience. Cette remarquable confirmation autorise à penser que la forme des courants, déduite par M. Jochmann de sa théorie, est également conforme à la vérité. Les expériences de M. Matteucci, dont les remarques critiques de M. Jochmann paraissaient d'abord singulièrement réduire l'importance, conservent ainsi toute leur valeur : sans doute elles ne peuvent suffire à déterminer la forme des courants induits sur le disque tournant d'Arago, mais elles démontrent l'exactitude d'une théorie d'où peut ensuite se déduire la forme exacte de ces courants.

Rémarques sur les méthodes employées pour la détermination de la chaleur spécifique des corps simples; par M. Victor Regnault (p. 257-289).

Réponse à des critiques publiées par M. Pape dans le tome CXX des *Annales de Poggendorff*.

Nouvelles remarques sur la détermination des chaleurs spécifiques par la méthode des mélanges; par M. Bohn (p. 289-304).

M. Bohn, qui avait traduit du français en allemand la Note destinée par M. Regnault à être publiée dans les *Annales de Poggendorff*, l'a fait suivre de quelques remarques critiques sur les méthodes purement mathématiques proposées par M. Neumann, et après lui par M. Pape, pour corriger les déterminations calorimétriques de l'influence perturbatrice du refroidissement.

De l'influence des enveloppes métalliques sur l'aimantation produite par les décharges électriques; par M. Riess (p. 304-317).

Expériences destinées à montrer que les phénomènes complexes observés par Savary ou par M. Abria sont explicables par la superposition de l'influence magnétisante directe de la décharge et de l'influence de la décharge induite dans l'enveloppe métallique.

Sur la capacité isolante de la glace; par M. Dellmann (p. 334-335).

On regarde en général la glace comme un mauvais conducteur de l'électricité. M. Dellmann conteste ce résultat et prétend qu'une pile montée avec de l'eau distillée, et dont le circuit est ouvert, se charge et se décharge avec la même promptitude lorsque cette eau est congelée par un froid de — 8 à — 10 degrés et lorsqu'elle devient liquide. Il ne rapporte aucune mesure précise, et on peut douter d'ailleurs que le phénomène en soit susceptible.

Moyen simple de remplacer les diapasons; par M. Oppel (p. 335-336).

M. Oppel croit pouvoir substituer au son d'un diapason celui d'une feuille de papier de dimensions connues qu'on roule sur elle-même.

Septième numéro.

Sur les mélanges réfrigérants; par M. Rüdorff (p. 337-346).

Le froid qu'on obtient par le mélange d'un sel avec la neige ou la glace pilée est dû à la liquéfaction des deux matières mélangées. Le résultat de cette liquéfaction est la production d'une dissolution saline, et il est bien évident que la température ne peut s'abaisser au-dessous du point où cette dissolution commencerait à se congeler. Le point de congélation d'une dissolution étant d'autant plus bas que la dissolution est plus riche en sel, le maximum du froid produit s'obtiendra en mélangeant des proportions de

neige et de sel convenables pour donner naissance à une dissolution concentrée; la température du mélange ne différera pas de la température de congélation de cette dissolution.

M. Rüdorff a vérifié cette conséquence par d'assez nombreuses expériences. Le tableau suivant indique les plus basses températures qu'on puisse obtenir en mélangeant divers sels avec de la neige, et les proportions de sel qu'il faut mélanger à 100 parties de neige.

	Proportion du sel pour 100 de neige.	Température du mélange. °
Sulfate de potasse...........	10	— 1,90
Carbonate de soude cristallisé....	20	— 2,00
Nitrate de potasse............	13	— 2,85
Chlorure de potassium.........	30	— 10,90
Sel ammoniac................	25	— 15,40
Nitrate d'ammoniaque.........	45	— 16,75
Nitrate de soude..............	50	— 17,75
Sel marin....................	33	— 21,30

L'expérience montre d'ailleurs et on comprend facilement qu'on peut altérer très-sensiblement ces proportions sans diminuer notablement l'effet réfrigérant du mélange. Il est seulement nécessaire que le mélange soit bien intime, et pour cela il importe que la neige soit bien fine et parfaitement sèche. Cette double condition ne se réalise bien que si la neige et le sel ont primitivement une température un peu inférieure à zéro. De là l'utilité d'un refroidissement préalable remarquée par tous les observateurs. Mais cette utilité est moindre qu'on ne le dit en général. Avec de la neige et du sel ammoniac refroidi artificiellement à — 10 degrés, M. Rüdorff n'a jamais obtenu une température inférieure à — 15°,4.

Sur l'influence des changements de température sur le magnétisme du fer et de l'acier; par M. Wiedemann (p. 346-358).

Influence sur le magnétisme temporaire. — Des expériences exécutées par les méthodes antérieurement décrites dans ces

Annales conduisent M. Wiedemann aux conclusions suivantes :

1° Un barreau d'acier aimanté temporairement à une température quelconque éprouve un accroissement de son magnétisme temporaire toutes les fois qu'il éprouve une variation de température de quelque sens qu'elle soit. A la suite de variations répétées de température, le barreau d'acier, ramené à la température initiale, manifeste encore pendant un temps assez long un accroissement très-lent de son magnétisme temporaire.

2° Lorsque les variations de température ont été souvent répétées, le magnétisme du barreau, ramené à la température initiale, devient de plus en plus constant. Les barreaux trempés très-dur acquièrent un magnétisme temporaire plus considérable aux températures élevées; les barreaux à trempe douce s'aimantent plus fortement aux basses températures.

3° Les variations du magnétisme temporaire dues aux variations de température augmentent avec la grandeur de l'aimantation temporaire primitive. Pour l'acier à trempe dure, elles sont, entre de certaines limites, à peu près proportionnelles à l'aimantation qui correspond à la température zéro; pour l'acier à trempe douce, elles varient un peu moins vite que ne l'indiquerait la loi de proportionnalité.

4° Dans le fer doux, les variations du magnétisme temporaire, dues aux variations de température, sont à peine sensibles; une première variation de température produit un faible accroissement d'aimantation, les variations ultérieures n'ont presque pas d'effet.

Ces effets s'expliquent par l'assimilation très-probable des variations de température aux ébranlements mécaniques.

Influence sur le magnétisme permanent. — Les expériences manifestent encore une différence remarquable entre les barreaux diversement trempés. Dans les barreaux à trempe dure, la diminution du magnétisme permanent, produite par une première élévation de température, est, avec le magnétisme permanent, dans un rapport qui décroît à mesure que ce magnétisme augmente. Dans les barreaux à trempe douce, ce rapport est sensiblement constant, ou même lentement croissant lorsque la trempe est très-douce.

Sur la chaleur spécifique des hyposulfates; par M. Charles Pape (p. 08-418).

M. Pape trouve, pour la chaleur spécifique de l'hyposulfate de soude, le nombre 0,221, et pour celle de l'hyposulfate de potasse le nombre 0,197. Les produits de ces nombres par les équivalents respectifs des sels sont 218,6 et 234,5.

On croit inutile de rapporter les chaleurs spécifiques trouvées pour l'hyposulfate de baryte et l'hyposulfate de plomb, M. Pape ne regardant pas ses expériences relatives à ces deux sels comme dignes de confiance.

Sur les images multiples données par un miroir plan; par M. Stratingh (p. 462-473).

L'auteur traite complétement (en tenant compte de la réfraction) le problème des images multiples données par une lame de verre à faces parallèles.

Huitième numéro.

Sur le spectre de la flamme de quelques gaz; par M. Dibbits (p. 497-545).

M. Dibbits a étudié au moyen d'un spectroscope de Steinheil les spectres des flammes suivantes :

Flamme de l'hydrogène dans l'air, l'oxygène, le protoxyde et le bioxyde d'azote, le chlore;

Flamme de l'oxyde de carbone dans l'air, l'oxygène et le protoxyde d'azote;

Flamme du cyanogène dans l'oxygène, l'air et le protoxyde d'azote;

Flamme du gaz ammoniac mêlé au gaz d'éclairage dans l'air;

Flamme du gaz ammoniac mélangé à l'hydrogène dans l'air, l'oxygène et le protoxyde d'azote;

Flamme du gaz ammoniac dans l'oxygène;

Flamme du soufre dans l'air;

Flamme de l'acide sulfhydrique dans l'air et l'oxygène;

Flamme du sulfure de carbone dans l'air;

Flamme du sulfure de carbone en vapeur et mélangé d'hydrogène dans l'air, l'oxygène, le protoxyde et le bioxyde d'azote;

Flamme du sulfhydrate d'ammoniaque dans l'air;

Flamme de l'hydrogène mêlé d'acide chlorhydrique, d'acide sulfureux et d'acide chlorhydrique.

Les résultats des observations ne sont accompagnés d'aucune figure; ils ne se prêtent pas d'ailleurs à un résumé. Suivant M. Dibbits, ils viennent à l'appui des résultats obtenus par M. Alexandre Mitscherlich et d'autres physiciens, pour établir que les corps composés peuvent avoir leurs spectres caractéristiques aussi bien que les gaz simples.

Sur l'influence que la composition atomique des composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène exerce sur la vitesse de la lumière; par M. Landolt (p. 545-563).

Ce Mémoire fait suite à un premier travail sur les indices de réfraction des acides de la formule

$$C^4H^4O^4.$$

Il contient la détermination des indices des trois raies principales du spectre de l'hydrogène pour :

Les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique et amylique;

Les acétates de méthyle, d'éthyle et d'amyle;

Les formiates d'éthyle et d'amyle;

Les butyrates de méthyle et d'éthyle;

Les valérianates de méthyle, d'éthyle et d'amyle;

L'aldéhyde, le valéral, l'acétone, l'éther vinique, l'acide acétique anhydre, l'alcool éthylénique, le biacétate d'éthylène, la glycérine, l'acide lactique, l'acide phénique, l'essence d'amandes amères, l'acide salicylique, l'acide méthylsalicylique, les benzoates de méthyle et d'éthyle.

L'auteur réserve les conclusions générales pour une seconde partie qui sera prochainement publiée.

Sur le calcul de la courbure des images dans les appareils optiques; par M. Zinken, dit Sommer (p. 563-575).

Démonstration d'une formule extraite par M. Petzval de ses recherches dioptriques (encore inédites).

Détermination mathématique de l'*horoptre*; par M. Hermann Hankel (p. 575-588).

Détermination analytique complète du lieu des points qui sont vus simples avec les deux yeux.

Sur la chaleur spécifique des corps simples; par M. Kremers (p. 588-593).

Suite à des communications antérieures qui n'ont pas été analysées dans ces *Annales*.

Sur un nouveau saccharimètre; par M. Wild (p. 626-631).

M. Wild a eu l'idée d'appliquer à la mesure des rotations du plan de polarisation le polariscope de Savart, sur lequel il avait déjà fondé la construction de son photomètre. Il a ainsi construit un nouveau saccharimètre, dans lequel l'incertitude n'est que de 3 minutes lorsqu'on fait usage du verre rouge, et de 1 minute lorsqu'on emploie la lumière homogène de l'alcool salé. Avec la lumière blanche, l'incertitude s'élève à 12 minutes, parce que les franges du polariscope ne disparaissent jamais et qu'on est réduit à l'observation du minimum.

Sur la dispersion de la lumière produite par la rotation du plan de polarisation dans le quartz; par M. Stefan (p. 631-635).

Sur un cône de verre, dont les arêtes font avec l'axe un angle égal à l'angle de polarisation, on reçoit suivant la direction de l'axe un faisceau parallèle polarisé; le faisceau réfléchi vient dessiner sur un écran perpendiculaire à l'axe du cône un secteur

circulaire où le maximum d'éclat correspond aux rayons dont le plan de réflexion s'est trouvé parallèle au plan de polarisation. Si l'on interpose sur le trajet du faisceau une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe, la position de ce maximum n'est plus la même pour les diverses couleurs, et le secteur primitivement blanc se colore des diverses couleurs du spectre. La dispersion des plans de polarisation est ainsi rendue manifeste.

De même, si on reçoit le faisceau polarisé transmis par une plaque de quartz sur une plaque de spath perpendiculaire à l'axe, qui donne dans un analyseur un système d'anneaux très-resserrés, traversé par une croix noire bien accentuée, chacune des branches de cette croix est remplacée par une sorte d'éventail teint des diverses couleurs du spectre.

Des mesures, dont les détails ne sont pas publiés, conduisent M. Stefan à représenter les rotations dues à l'effet d'un millimètre de quartz par la formule

$$\rho = \frac{8,1088}{\lambda^2} - 1,697,$$

la longueur d'ondulation λ étant exprimée en millièmes de millimètre. Il en résulterait cette conséquence remarquable, que la rotation serait nulle pour les rayons infra-rouges de longueur d'ondulation égale à $0^{mm},002186$, et changerait de signe lorsque cette limite serait dépassée.

Expériences électriques; par M. Henrici (p. 636-646).

Si de l'eau contenant de l'hydrogène en dissolution est mise en communication, par l'intermédiaire d'un morceau de papier humide, avec de l'eau ordinaire, et qu'on ferme le circuit par un galvanomètre, il se produit un courant dirigé, dans le galvanomètre, de l'eau ordinaire à l'eau chargée d'hydrogène. M. Henrici se fonde sur cette observation pour établir qu'un certain nombre de phé-
... où l'on ne voit en général que des effets de l'oxygène
... t réellement dus à la décomposition de l'humidité
... De ce nombre seraient : l'oxydation du fer, de

l'étain, du cuivre, du plomb, la suroxydation des protosels de fer, d'étain et de manganèse, et même la putréfaction des matières végétales.

PHILOSOPHICAL MAGAZINE. — Numéro supplémentaire du premier semestre de 1864.

Sur les mouvements de l'acide eugénique à la surface de l'eau; par M. Tomlinson (p. 528-537).

Étude de mouvements dus principalement à l'évaporation et qui rappellent ceux qu'on observe lorsqu'on projette du camphre à la surface de l'eau.

Numéro de juillet 1864.

Sur les échelles barométriques anglaise et française et sur la correction de température du baromètre; par M. Charles Packe (p. 8-12).

M. Packe tient compte de la *dilatation du verre* en réduisant à zéro les hauteurs barométriques.

Notes d'histoire scientifique; par M. John Tyndall (p. 25-51).

Suite de la controverse historique relative à l'invention du principe de l'équivalence du travail et de la chaleur.

Sur le baromètre considéré comme indicateur de la rotation de la terre et de la distance de la terre au soleil; par M. Pliny Earle Chase (p. 55-59).

L'auteur cherche la cause des variations barométriques dans la combinaison du mouvement de rotation et du mouvement de translation de la terre.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSELLE DE GENÈVE. — *Numéro d'août* 1864.

Vérification de la loi électrolytique lorsque le courant exerce une action extérieure; par M. Soret (p. 324-328).

Un élément de Daniell communique avec un circuit formé d'une boussole des sinus, d'une roue dentée et du fil inducteur d'une grande bobine de Ruhmkorff; on observe à la fois l'intensité accusée par la boussole et le poids du cuivre déposé sur la lame négative de l'élément. Ces deux quantités sont proportionnelles l'une à l'autre lorsqu'on laisse la roue dentée immobile; elles le sont encore lorsqu'on fait marcher la roue dentée de manière à déterminer dans le fil induit et les appareils à étincelle un travail externe comparable à celui qui a lieu dans le circuit de l'élément voltaïque.

COMPTES RENDUS MENSUELS (MONATSBERICHTE) *DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE BERLIN.* — *Numéro d'avril* 1864.

Sur les propriétés optiques de la carthamine; par M. Dove (p. 236-238).

Étendue en couche mince sur une plaque de verre, la carthamine paraît d'un rouge sombre par transmission. Observée par réflexion, de manière que la lumière traverse la plaque de verre avant d'arriver sur la carthamine, elle paraît verte. Enfin, si l'on reçoit immédiatement la lumière du jour sur la carthamine, et qu'on tourne soi-même le dos à la lumière, la plaque de verre raît recouverte d'une feuille de laiton. M. Dove explique cet métallique par la combinaison de la lumière verte réfléchie mière rouge dispersée dans l'intérieur.

Sur les propriétés optiques du quartz d'Euba; par M. Dove (p. 239-243).

M. Breithaupt a prétendu que cette variété de quartz présentait deux axes optiques. M. Dove montre que les anomalies observées par M. Breithaupt sont le résultat de groupements complexes et latents des cristaux gauches avec des cristaux droits.

PROCÈS-VERBAUX (PROCEEDINGS) *DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES. — Séance du* 3 *mars* 1864.

Sur les spectres des gaz et des vapeurs incandescents; par MM. Plücker et Hittorff (p. 153-155).

Si dans un tube capillaire contenant de l'azote, sous la pression de 40 à 80 millimètres, on fait passer la décharge d'une bobine de Ruhmkorff, on obtient un spectre formé d'une suite de bandes ombrées que les auteurs appellent un *spectre du premier ordre.* Si l'on interpose dans le circuit induit une bouteille de Leyde, on obtient un spectre *totalement différent du précédent*, constitué par des bandes brillantes et étroites que les auteurs appellent un *spectre du second ordre.* Le spectre du premier ordre donné par la décharge directe est en réalité la superposition de deux spectres différents, qui peuvent être séparés l'un de l'autre lorsqu'on fait usage d'un tube plus large; la décharge directe de l'appareil d'induction donne un spectre borné à la partie la moins réfrangible du spectre de la première expérience; la partie la plus réfrangible s'obtient avec ce tube large, en interposant dans le circuit une petite bouteille de Leyde.

Ainsi l'azote incandescent peut donner trois spectres entièrement distincts. Les vapeurs de soufre et de sélénium en donnent deux et l'hydrogène trois, dans des circonstances analogues à celles qu'on vient de faire connaître pour l'azote.

Séance du 17 mars 1864.

Cinquième Mémoire sur la chaleur rayonnante; par M. Tyndall (p. 160-168).

Parmi les nombreuses expériences rapportées dans ce Mémoire, les suivantes paraissent les plus dignes de remarque.

L'auteur a comparé l'absorption exercée sur le rayonnement du platine incandescent par douze liquides différents, et par les vapeurs de ces liquides. L'ordre dans lequel les diverses substances se sont ainsi classées a été le même à l'état liquide et à l'état de vapeur. La faculté d'absorber la chaleur paraît donc dépendre plutôt de la nature des molécules que de leur mode d'agrégation.

La radiation calorifique de la flamme de l'hydrogène est presque entièrement arrêtée par une couche d'eau de quelques millimètres d'épaisseur.

La radiation de la flamme d'oxyde de carbone est absorbée en très-grande proportion par l'acide carbonique.

Ces deux expériences conduisent à une conclusion commune. L'absorption devant être assimilée à une communication de mouvement vibratoire, et cette communication étant dans une relation étroite avec l'isochronisme des vibrations, on voit que les atomes de l'eau et ceux de la vapeur d'eau incandescente exécutent des vibrations isochrones, et qu'il en est de même des atomes de l'acide carbonique à la température ordinaire et des atomes de l'acide carbonique incandescent.

Description d'un nouveau baromètre à mercure; par M. John Hicks (p. 169-170).

Une colonne de mercure étant soutenue par la pression atmosphérique dans un tube de verre formé de deux parties d'inégal
d[illegible]sque la pression vient à varier, la hauteur de la co-
[illegible] dans le même sens; mais le volume demeurant
[illegible] la colonne entière se déplace, et de faibles
[illegible] atmosphérique peuvent être accusées par
[illegible]érables.

Séance du 7 avril 1864.

Description d'un système de onze prismes à sulfure de carbone destiné à l'analyse spectrale; par M. Gassiot (p. 183-186).

Ce spectroscope a permis d'apercevoir chacune des deux raies du groupe D placées entre deux raies très-fines et très-voisines, et de discerner dans l'intervalle jusqu'à douze raies assez nettes.

Séance du 28 *avril* 1864.

Sur les variations séculaires des éléments du magnétisme à Berlin; par M. Erman.

Ces éléments seraient représentés, pour l'époque $1800 + t$, par les formules suivantes :

Intensité horizont.	$1,79183 - 0,000048119(t - 59,30)^2$;
Inclinaison......	$66°26',09 + 0',018931(t - 110,543)^2$;
Déclinaison occid.	$18°8',66 - 0',070652(t - 1,899)^2$.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME III. (4e SÉRIE.)

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TROISIÈME. (4e SÉRIE.)

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.